YJHXJGFZHXJC

有机化学及高分子化学基础

黄素媛 唐岳 张葆达编

中国地质大学出版社

高等学校教材



封面设计：梁书亭
ISBN 7-5625-0493-8/O·25 定价：4.75元

高等工科院校试用教材

有机化学及高分子化学基础

黄素媛　唐　岳　张葆达　编

中国地质大学出版社

内容提要

本书是按照1987年9月全国探矿工程课程指导委员会和地矿部高校化学研究会审订的《有机化学及高分子化学基础教学基本要求实施细则》(90学时,讲课70学时)编写而成。全书十五章按烃类、烃的衍生物、高分子化学、波谱编排。选材以基本知识和基本原理为主,理论部分和探矿等专业有关知识分散在各有关章节阐述,书末附有习题。

本书可供高校探矿、安全、加固等工程专业和油田化学专业学生作教材,也可供其他有关专业师生及工程技术人员参考。

有机化学及高分子化学基础

黄素媛　唐　岳　张葆达　编

责任编辑　吴琍华　吕继军

*

中国地质大学出版社出版

(武汉市喻家山)

华中理工大学印刷厂印刷　湖北省新华书店经销

*

开本 787×1092　1/16　印张 18　字数 436 千字

1991年3月第1版　　1991年3月第1次印刷

印数 1—3000 册

ISBN　7-5625-0493-8/O·25

定价:4.75元

前　言

本书是根据地质矿产部探矿工程课程指导委员会和地矿部高校化学研究会所订《有机化学及高分子化学基础教学基本要求实施细则》(草案)编写而成。

《有机化学及高分子化学基础》为地质院校探矿工程专业、安全工程专业的一门专业基础课。本课程的任务是使学生掌握本专业所必需的有机及高分子化学中的基本理论、基本知识、基本技能,侧重基本知识。全书分有机化学和高分子化学基础两大部分,共十五章,目录中打△号者为探矿工程专业非必修内容。书末附有习题。本书可供60～70学时讲课使用。

本书第一至四章及第十五章由中国地质大学(武汉)黄素媛执笔;第五章及第十一至十四章由长春地质学院张葆达执笔;第六至十章由成都地质学院唐岳执笔。中国地质大学(北京)李伟民教授对书稿进行了审定,并提出了修改意见,北京大学王文江教授也对部分章节提出了修改意见。根据所提意见,编者对全稿进行了修改,并且充实了与专业有关的若干内容,在此基础上最后由黄素媛、唐岳统一整理、修改定稿。探矿工程课程指导委员会和地矿部高校化学研究会于1989年一致同意推荐该教材正式出版。

编者在此向曾对本书稿进行审阅、提供过资料、图件以及提出宝贵意见的所有同志致以衷心的感谢。

本书除可供高等院校探矿工程专业、安全工程专业作教材外,也可供有关专业的教师及技术人员参考。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,恳请使用本教材的同志们批评指正。

编者

1989年8月

本书采用的计量单位和符号

一、长度

米(m)、厘米(cm)、毫米(mm)、微米(μm)、纳米(nm)、皮米(pm)。其关系为：

$1m=10^2cm=10^3mm=10^6\mu m=10^9nm=10^{12}pm$

二、体积

升(l)、毫升(ml)、微升(μl)。其关系为：

$1l=10^3ml=10^6\mu l$

三、质量

千克(kg)、克(g)、毫克(mg)、微克(μg)、纳克(ng)。其关系为：

$1kg=10^3g=10^6mg=10^9\mu g=10^{12}ng$

四、时间

小时(h)、分(min)、秒(s)。其关系为：

1h=60min，1min=60s。

五、压力

帕斯卡，以 Pa 表示。1000Pa=1kPa，1000kPa=1MPa。

帕斯卡与标准大气压的关系：$1Pa=9.86923\times10^{-6}atm$；$1atm=1.01325\times10^5Pa\approx0.1MPa$。

帕斯卡与毫米汞柱关系：$1Pa=7.50064\times10^{-3}mmHg$；$1mmHg=133.3224Pa$。

六、热量

焦耳，以 J 表示。1000J=1kJ；1000kJ=1MJ。

焦耳与卡的关系：1J=0.239cal；1cal=4.184J。

七、离心机每分钟的转数，以 rpm 表示(revolution per minute)。

目　录

第一章 绪 论

1-1 有机化学研究对象及有机化合物特点

一、有机化学的研究对象

有机化学是一门研究有机化合物的化学。我们日常生活和工农业生产中遇到各种各样的物质，例如：粮食、棉花、蔬菜、酒精、糖、塑料、橡胶、合成纤维、磺胺药物、抗菌素、TNT 等都是有机化合物，简称有机物。

人们从研究物质的结构和性质实验中发现，有机化合物都含有碳元素。当时凯库勒(A. Kekule，1829～1896)等人把含碳化合物称为有机化合物，认为有机化学是研究碳化合物的化学。

含碳化合物的数目非常庞大，目前已经知道的有四百多万种，并且还在不断增加。而由其它一百多种元素组成的无机物却只有五万余种。但是，这样大数量的含碳化合物中所含元素的种类并不多，除含碳外，绝大多数含有氢，有些还含有氧、氮、硫、磷和卤素等元素。其中仅由碳氢两种元素组成的化合物是有机化合物的母体，其他有机化合物可以看成是碳氢化合物中的氢原子被其他原子或基团取代后的生成物，这些生成物就是碳氢化合物的衍生物。因此肖莱马(K. Schorlemmer，1834～1892)等人认为有机化合物即是碳氢化合物及其衍生物，而有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的科学。

二、有机化合物的特点

1. 分子结构复杂

很多有机物在结构上与无机物相比要复杂得多。例如：维生素 B_{12}，它的分子式是 $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$，所含的原子数目相当多，结构也非常复杂，而无机物则往往是由为数不多的几个原子所组成。象维生素 B_{12} 这样一个复杂的分子，要去研究组成它的各个原子的内在关系是非常复杂的。

2. 容易燃烧

大多数无机物不易燃烧，而一般的有机物都可以燃烧。碳氢化合物还可烧尽，最终产物为二氧化碳和水，人们常利用这一特点来初步区分有机物和无机物。

3. 熔点低

有机物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体(40～400℃)。很多无机物则是固体，它们晶体的结构单元是离子，晶格能较大，需要较大的能量才能破坏晶格，故熔点都很高；而以共价键结合的有机物晶体，它们的结构单元往往是分子，分子间的作用力较弱，因此表现出熔点较低。也有一些个别的有机物达到一定温度时即行分解，并无一定的熔点。

4. 难溶于水

水是一种极性很强、介电常数很大的液体，故极性较强的无机物就容易溶解于水中；而有机物一般为非极性或弱极性的化合物，因此大多数都不溶或难溶于水，却易溶于苯、乙醚、氯仿等有机溶剂中，符合“相似相溶”的经验规律。

5. 反应速度慢，且副反应多

无机反应一般为离子反应，瞬间可以完成，产物亦较简单。而有机反应，多数是分子间的反应，只有当分子具有一定能量时才能起反应，故需要较长的时间，如几十分钟、几小时或更多的时间才能完成，所以有机反应速度慢；又因有机分子结构比较复杂，能起反应的部位并不局限于分子的某一特定部位，常常可以在几个部位同时发生，有时得到的产物又可继续与原料或试剂起反应，故副反应多，产物复杂。除了主要产物外，还有副产物生成，产率低，很少达 100%。为了加速反应或提高产率，通常采用加热、加压或加催化剂等手段。当然，也有些有机反应是以爆炸方式进行的。

不过，有机化合物的这些特点都是相对的。自从出现了金属有机化合物、络合物等以后，有机物与无机物的界线便越来越难划分了。

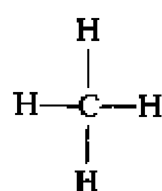
造成有机物这些特点的原因，必须追溯到碳原子的结构，以及有机物中把碳原子和其它原子连接起来的化学键的本质。

1-2 有机化合物的结构和共价键电子理论

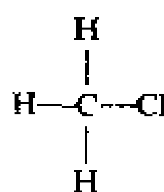
一、有机化合物的结构

所谓结构，是指分子中各个原子间的结合方式和排列顺序。

碳在有机物分子中都是四价的，例如：它可以与四个氢原子结合成甲烷，也能与三个氢及一个氯原子结合成一氯甲烷。



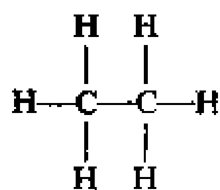
甲烷



一氯甲烷

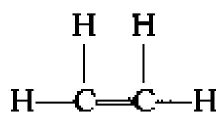
上面这种表示分子中原子的种类、数目和连接顺序的式子叫做（平面）结构式，式中的短线代表价键。

碳原子彼此之间也可以用单键、双键和叁键相结合。例如：



乙烷

C—C 单键



乙烯

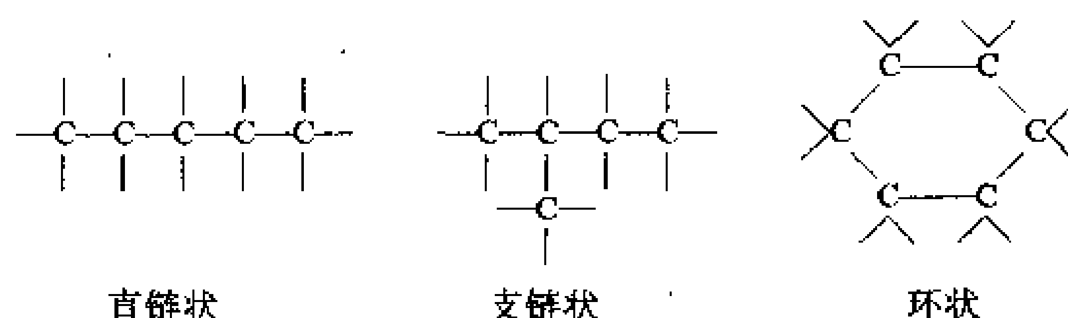
C═C 双键



乙炔

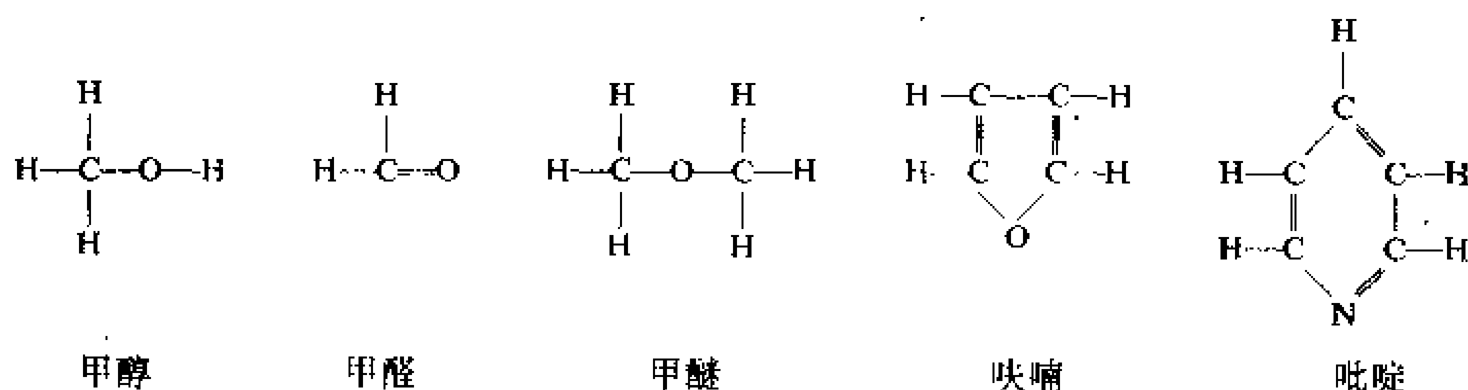
C≡C 叁键

碳原子不但可以相互结合成链，也可以形成环状，这些构成了有机化合物的基本骨架：

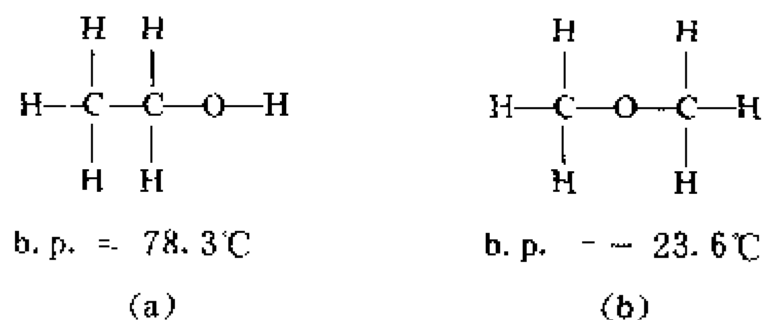


在一般条件下，碳骨架相当稳定，所以在许多反应中都能保持不变。碳原子之间的结合，可以从最少两个原子多到几万甚至几十万个碳原子。例如聚乙烯塑料分子中，含有几十万个碳原子组成的碳链。

在碳链和碳环中，也可以包含有其它元素的原子（叫杂原子），组成含有杂原子的链或环（叫杂环）。例如：



碳原子彼此相联结，可形成各种类型碳链和碳环，这是其它元素所没有或远远不及的。这就是碳化合物（有机物）数目远比无机物多的根本原因之一。其次，有机物中同分异构现象也很普遍，往往同一个分子式可以代表许多性质完全不同的化合物。例如：C_2H_6O 这个简单的分子式就代表了乙醇和甲醚这两种不同的化合物。(a)式为乙醇的平面结构式，而(b)式为甲醚的平面结构式，它们的性质很不相同。



具有相同的分子式而结构式和性质不同的化合物叫做同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。这在无机物中并不多见。有机化合物中同分异构现象的普遍存在是有机物数目众多的根本原因之二。

量子力学的兴起，为有机化学引进了新的理论。化学键中的共价键是有机物分子中最典型的键，也是最重要的键。下面就从量子力学的观点对原子轨道、价键法、分子轨道等共价键电子理论加以简述。

二、共价键的电子理论

1. 原子轨道

原子中电子的运动状态叫做原子轨道，简写为AO，用波函数 φ 表示。φ 是电子运动状态的空间坐标的函数。例如：1s 电子的波函数 φ 是电子与原子核之间距离 r 的函数。

电子在某一点周围出现的几率与 φ^2 成正比，1s 电子 φ^2 的数值随 r 的增大而迅速减小，并趋近于零（见图 1-1(a)）。1s 电子出现的几率最大的地方是在原子核附近，随着 1s 电子与原子

核之间的距离增加，其出现的几率迅速减小。换句话说，1s 电子可以在原子核周围的任何地方出现，但在绝大部分时间内，是在离原子核不远的地方。可以把电子的几率密度分布近似地看作轮廓不清的一团云，电子出现几率大的地方电子云的密度大，电子出现几率小的地方电子云的密度小。如果用点子的密度表示电子云的密度，使单位体积内点子的密度与 φ^2 成正比，画在纸面上，就得到图 1-1(b)，这是形象地表示原子轨道的一种方法。

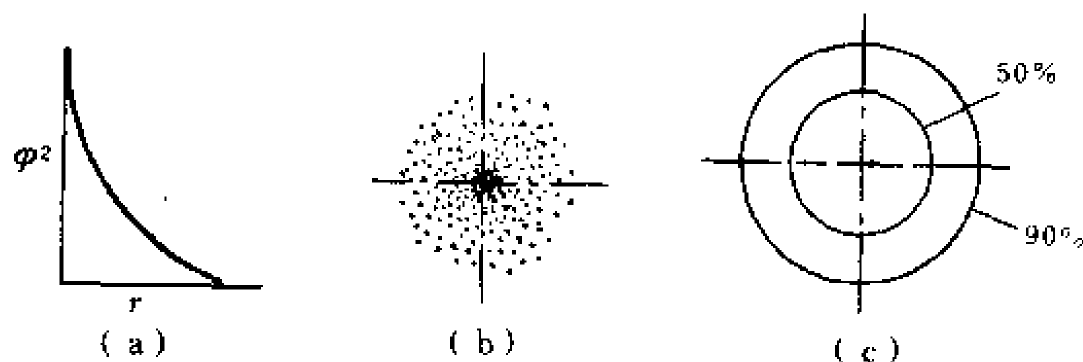


图 1-1　1s 电子轨道

(a) φ^2 与 r 的关系；(b) 电子云密度分布；(c) 界面图。

1s 电子的电子云对子原子核呈球形对称分布。可以画出一个球面，使电子云在球面以内出现的几率为 90%或别的百分数，如图 1-1(c)所示。因此可以用界面来划出一个区域，电子在这个区域内出现的几率很大，在这个区域以外则很小。这是形象地表示原子轨道的另一种方法。1s 轨道的界面是以原子核为中心的球面。

1s、2s、3s 的界面图都是球形，如电子在界面内出现的几率都是 90%(或别的百分数)，则界面的大小为：1s<2s<3s。这一规律也适用于 p 轨道。

p 轨道的电子云是以通过原子核的直线为轴对称分布的，这就是说 p 轨道的电子云集中在原子核两边一定的区域内。p 轨道的界面通常用两个球面表示，如图 1-2(a)，这是一种简化的表示方法，着重指出了 p 轨道的方向性，但并没有精确表示界面的形状。有三个能量相等的 p 轨道(如 $2p_x$、$2p_z$、$2p_y$)，其对称轴互相垂直，如图 1-2(b)。

图 1-2 中的正负号表示波函数 φ 的符号，不表示电荷。波函数的符号不同，表示它的位相不同，正如琴弦振动所产生的驻波有不同的位相一样(图 1-3)。波峰区域为正，波谷区域为负。

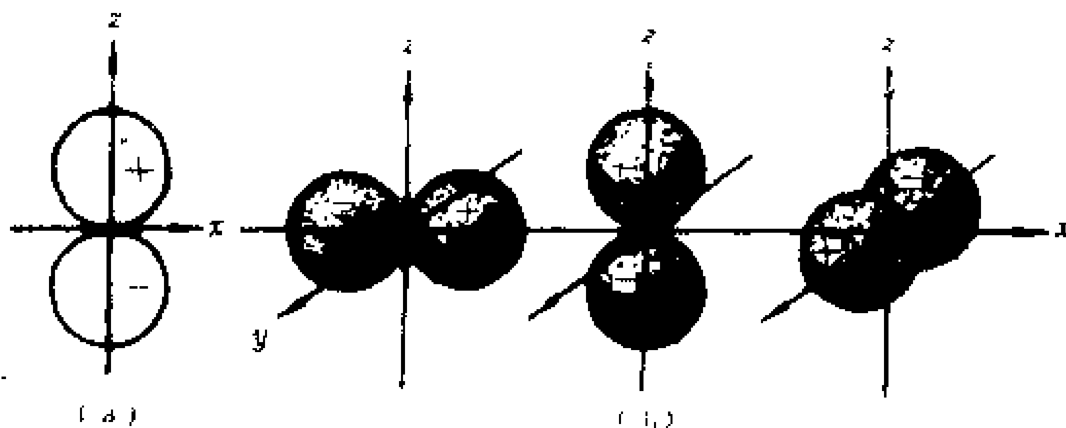


图 1-2

(a)$2p_z$ 轨道；(b)三个相互垂直的 2p 轨道。

2. 价键法(简写为 VB 法)

价键法是量子化学中处理化学键问题的一种近似方法，它与另一种近似处理方法——分子轨道法是相互补充的。

根据价键法把价键的形成看作是两个原子轨道(或电子云)相互重叠，或成键原子的价电子以自旋相反两两配对的结果，成对的电子将两原子联系起来成为共价键。电子云重叠部分越大，所形成的共价键就越牢固。由一对电子形成的共价键叫做单键，常用一条短键表示。如果

两个原子间各有两对或叁对成键的电子构成的共价键，则分别叫做双键或叁键。一个原子有几个单电子，便可和几个自旋相反的电子配对成键，它不能再和第三者配对，这叫共价键的饱和性。此外，共价键还具有方向性，这是由于电子云有方向性的缘故。例如：p 电子的原子轨道在空间具有一定的取向，因此只有当电子云从密度最大方向互相接近重叠时，才可能使分子的能量得到最大限度的降低，形成稳定的分子。生成共价键的键能与原子轨道（电子云）重叠程度成正比。下面以 H 原子和 Cl 原子形成 HCl 分子为例，如图 1-4：(1) H 沿 x 轴向 Cl 接近，重叠最大，形成稳定的结合；(2) H 沿另一方向接近 Cl，重叠较少，结合不稳定；(3) H 沿 y 轴向 Cl 接近，不能结合。现代价键法包含一套关于原子轨道重叠、轨道杂化以及电负性等概念，它能形象地解释共价键的方向性和饱和性等问题，容易明了和易于接受，对于现代化学的发展作出了贡献。但也有不足之处，它只将配对的电子局限于两原子之间（即电子定域）；对有些分子的一些现象无法解释。例如：按价键法电子配对后，氧分子应该呈反磁性，可实际上氧分子却具有顺磁性（即氧分子中还有未成对的电子）；又如对共轭分子中的单键、双键交替出现后形成的特殊稳定性也无法解释。此外，价键法的计算也比较困难等等。在这种情况下，分子轨道法受到重视而得到发展，弥补了价键法之不足。

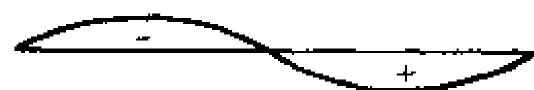


图 1-3　琴弦的振动

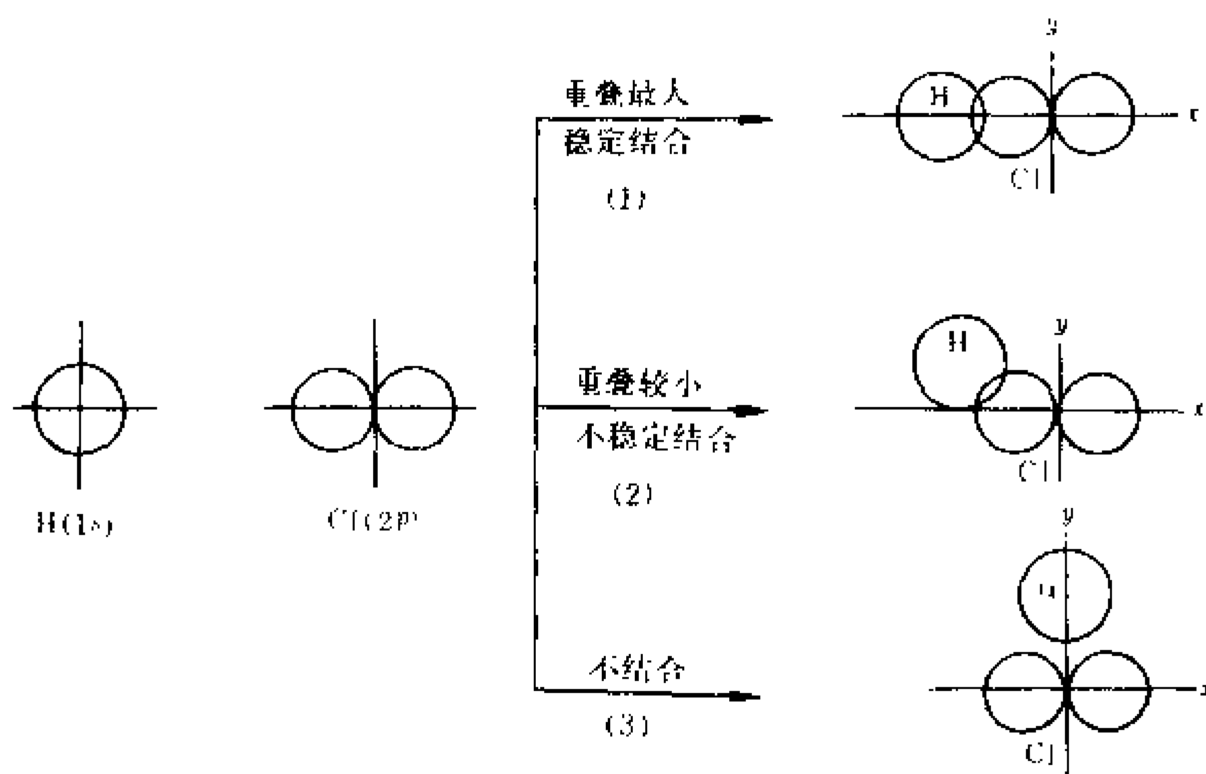


图 1-4　s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

3. 分子轨道法

分子中电子运动的状态也可用波函数 ψ_{mo} 来描述，这称为分子轨道（简写 MO）。原子轨道是属于单中心的，电子云分布在一个原子核的周围。而分子轨道则是属于多中心的，电子云分布在两个或两个以上原子核的周围。每一个分子轨道中最多可以容纳两个自旋相反的电子。即分子轨道同原子轨道一样，在容纳电子时，也遵守能量最低原理、保里（W. Pauli）不相容原理和洪特（F. Hund）规则。

波函数 ψ_{mo} 只能用近似方法——原子轨道线性组合法得到。例如氢分子波函数 ψ_{mo} 可用下式来表示：

$$\psi_{mo} = \varphi_1 \pm \varphi_2$$

分子轨道数目与其原子轨道数目相等，两个氢原子轨道可以线性组合成两个氢分子轨道。

当两波函数相加时($\varphi_1+\varphi_2$)得到 ψ_1 分子轨道，其能量低于原子轨道，称为成键轨道；当两个波函数相减($\varphi_1-\varphi_2$)时得到的分子轨道 ψ_2，其能量高于原子轨道，称为反键轨道。基态时氢分子的两个电子都处在成键轨道中，如图 1-5。

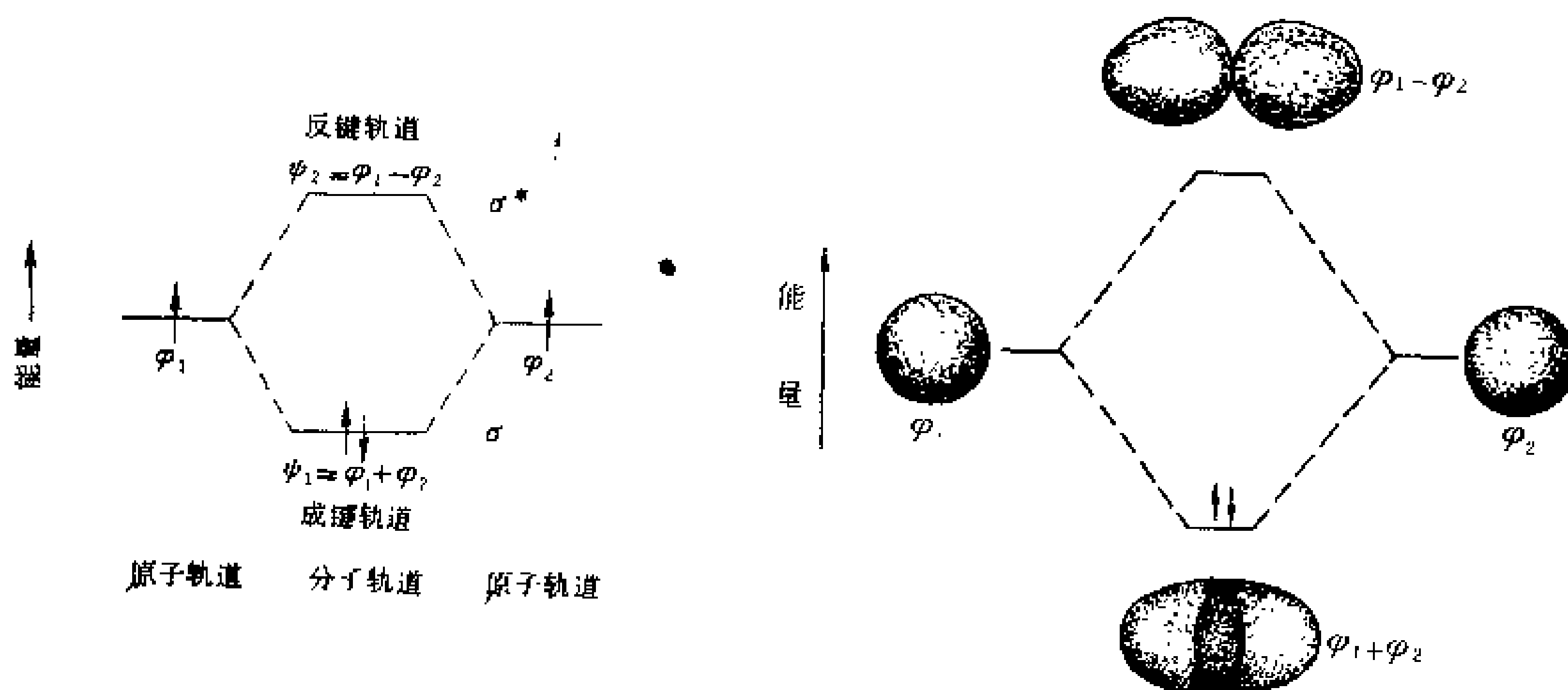


图 1-5　氢分子的分子轨道

在成键轨道中，电子云密度最大的地方是在两原子核之间的区域。电子在成键轨道中可以使两个原子核结合在一起。在反键轨道中，电子云密度最大的地方在两原子核之间的区域以外，两个失去电子云屏蔽的原子核互相排斥，不能生成稳定的分子。

虽然分子轨道的组成基础是原子轨道，但并非所有原子轨道都能组成分子轨道。由原子轨道组成分子轨道必需满足能量应大致相近、电子云应最大限度地重叠、以及对称性相同 3 个条件，这样组成的分子轨道能量才最低。

形成分子轨道的原子轨道之所以必须对称性相同，因为原子轨道是以波函数表示的，波函数在不同区域(波相)具有不同的符号，只有符号相同的区域(即波相相同)才能重叠组成分子轨道。例如 s 与 p_x 能成键，与 p_y 就不能成键；p_x 与 p_x 能成键，与 p_y 就不能成键。这是由于参与成键的两上原子轨道对称轴的对称性相同或不同所引起的。在图 1-6(a)中的 s 轨道和 p_x 轨道以键轴为轴旋转 180°，形状和符号都不变，所以 s 和 p_x 轨道对键轴是对称的。而 p_y 轨道以键轴为轴旋转 180°时，形状虽不变，但符号却正好相反，所以 p_y 轨道对键轴是反对称* 的，如图 1-6(b)。p_y 与 p_y 能成键，如图 1-6(c)。

为什么两个原子轨道必须能量相近才能成键?因为根据量子力学计算，两个能量相差很大的原子轨道组成分子轨道时，将得到如图 1-7 所示的分子轨道。成键轨道含能量较低的原子轨道成分较多，因此成键轨道 $\varphi_1+\varphi_2$ 的能量与原子轨道 φ_1 的能量很接近，也就是在成键过程中能量降低得很少，故不能形成稳定的分子轨道。

关于现代共价键的电子理论，从量子力学产生以来不过几十年时间，到目前为止，它不但应用在阐明分子的静态结构方面，而且已卓有成效地应用在化学过程的研究上。例如，1973 年武德瓦尔德(R. B. Woodward)等人在从事维生素 B_{12}的合成实践中，总结提出了分子轨道对称守恒定则，说明用新兴的分子轨道理论指导分子设计合成课题已经开始，破除有机化学只是一

* 反对称就是指形状不变而符号相反。

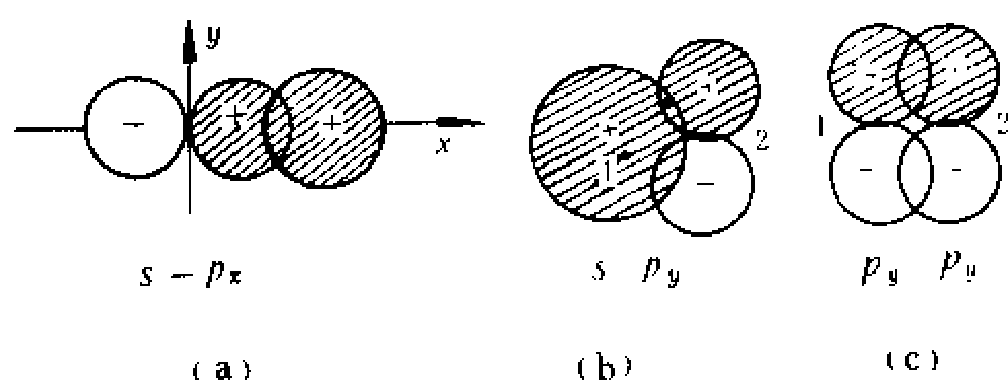


图 1-6 原子轨道的重叠

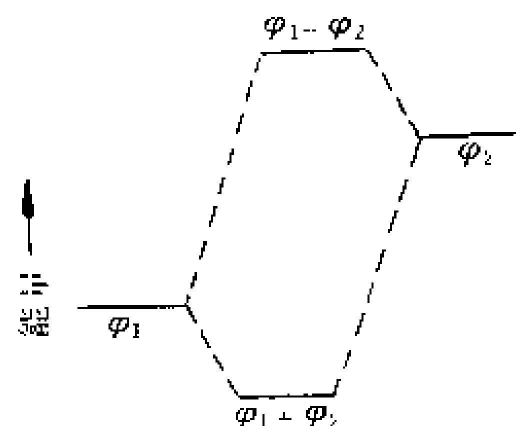


图 1-7 两个能量不同的原子轨道组成分子轨道

门经验学科的传统观念，大大促进了科学的发展。

1-3 共价键的键参数

键能、键长、键角、元素的电负性与键的极性等物理量是决定共价键性质的重要键参数。

一、键长

形成共价键的两原子核之间的距离称为键长，单位为pm（1pm＝10^{-2} Å ＝10^{-12}m）。不同原子间形成共价键的键长是不同的（见表1－1），而同一类型的共价键在不同化合物中往往略有差异，因为某一共价键是组成分子的一部分，它要受到其他部分的影响（见表1－2）。

表1－1 一些共价键的键长(pm)

键	键长	键	键长
C—H	109	N—N	145
C—C	154	O—H	96
C—N	147	C=C	134
C—O	143	C≡C	120
C—F	138	C=N	130
C—Cl	176	C≡N	116
C—Br	194	C=O	122
C—I	214	N=N	125
N—H	100	N≡N	110

表1－2 C－C单键在不同化合物中的键长(pm)

化合物	键长	化合物	键长
H_3C-CH_3 ↑	154	$H_3C-C≡CH$ ↑	146
$H_3C-CH=CH_2$ ↑	150	$H_2C=CH-C≡CH$ ↑	143
$H_2C=CH-CH=CH_2$ ↑	148	$HC≡C-C≡CH$ ↑	138

二、键角

两个共价键之间的夹角就是键角。键角随着分子的结构而有改变，如果键角与正常角度相

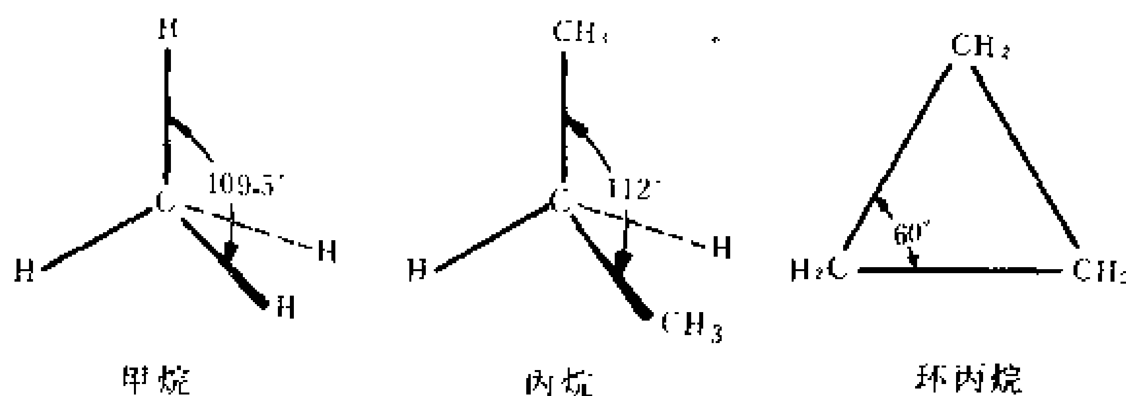
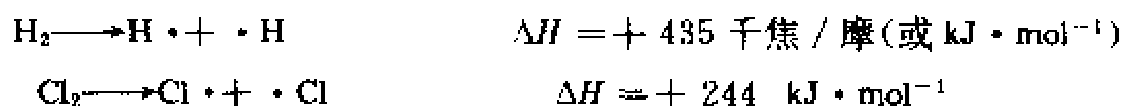


图 1-8　化合物的键角

比，改变很大，分子就出现一些特殊性能。甲烷、丙烷、环丙烷键角如图 1-8 所示。甲烷和丙烷都很稳定，键角差别不大，而环丙烷与正常键角相差 49°，它的性能与前两者很不相同。键角是反映分子空间构型的重要因素之一。例如甲烷分子为正四面体，键角为 109.5°；乙炔分子为直线型分子，键角为 180°。键角大小也与所连接基团大小有关。例如水的键角为 104°，而二甲醚的键角为 111°。

三、键能

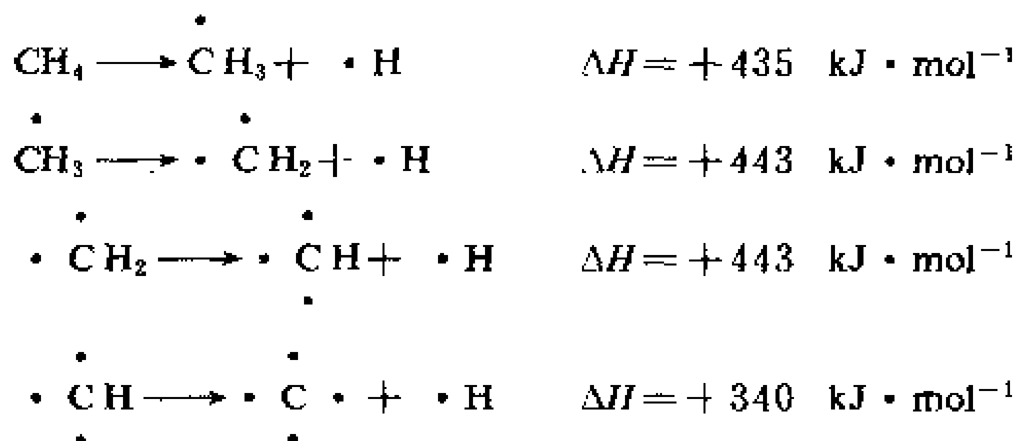
共价键形成时放出的能量，或共价键断裂时所吸收的能量即为键能。双原子分子的键能就是它的键离解能。在标准压力和 25℃下，1 摩尔的双原子分子（气态）离解为原子（气态）所需要的能量就是该分子的离解能。通常用焓变 ΔH 来表示。吸热为"＋"，放热为"－"。例如：



$$H_2 \longrightarrow H\cdot + \cdot H \qquad \Delta H = +435 \text{ 千焦/摩(或 } kJ \cdot mol^{-1})$$

$$Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + \cdot Cl \qquad \Delta H = +244 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

多原子分子的每个共价键的离解能是不一样的。如甲烷中每个 C—H 键离解时所需能量是不同的：



$$CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \cdot H \qquad \Delta H = +435 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\dot{C}H_3 \longrightarrow \cdot\dot{C}H_2 + \cdot H \qquad \Delta H = +443 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\cdot\dot{C}H_2 \longrightarrow \cdot\dot{C}H + \cdot H \qquad \Delta H = +443 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\cdot\dot{C}H \longrightarrow \cdot\dot{C}\cdot + \cdot H \qquad \Delta H = +340 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

多原子分子中同类型共价键的键能是各个键的离解能的平均值。如 C—H 键的键能就可以取上列甲烷各个 C—H 键离解能的平均值：

$$(435+443+443+340) \div 4 = 415 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

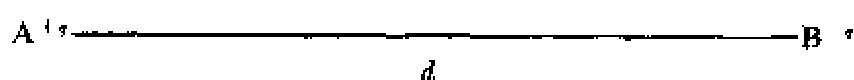
很显然，共价键的键能越大，表示该键越牢固，不易断裂。

表 1—3　一些共价键的键能($kJ \cdot mol^{-1}$)

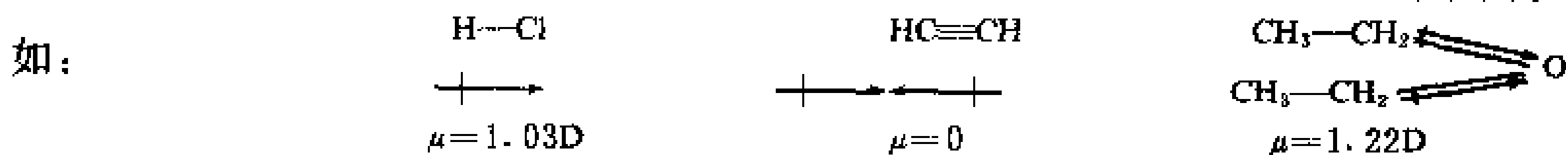
单　键	单　键	单　键	单　键	单　键	双键和叁键
H—H　436	C—H　416	N—H　389	O—H　464	F—F　155	C=C　611
H—F　565	C—C　348	N—N　159	O—O　146	Cl—Cl　243	C≡C　837
H—Cl　431	C—N　305	N—O　175	S—H　339	Br—Br　193	C=N　615
H—Br　368	C—O　358		S—S　226	I—I　151	C≡N　891
H—I　297	C—F　485				C=O 736(醛)、749(酮)、803(CO_2)
	C—Cl　339				N=N　418
	C—Br　285				N≡N　946
	C—I　218				N=O　606
					O=O　498

四、键的极性

在对称共价键 A—A 中(如乙烷中的 C—C 键),电子云在两个原子间对称分布,正电荷中心与负电荷中心相叠合,因此这种键没有极性。在非对称共价键 A—B 中,在电负性大的原子周围,电子云的密度要大一些。正电荷的中心与负电荷 的中心不相叠合,因此这种键是有极性的,它有一定的偶极矩(μ)。偶极矩的大小用电荷(q)与正负电荷之间的距离(d)的乘积($q\,d$)来表示,其单位为德拜*(用 D 表示)。



偶极矩有方向性,一般用箭头加一直线来表示(┼——→),箭头画在带负电荷原子的一边。如:



多原子分子的偶极矩是各个键的偶极矩的向量和。例如 C—Cl 键的偶极矩为 2.3D,而 CCl_4 分子的偶极矩为零(因结构对称)。乙醚分子的偶极矩为 1.22D(因结构不对称)。

在实验中直接测量出来的是整个分子的偶极矩,键的偶极矩是根据许多分子的偶极矩计算出来的平均值。偶极矩的大小表示有机分子极性的强弱。分子的极性对熔点、沸点和溶解度等物理性质都有影响。键的极性对化学反应也起着决定性作用。常见元素的电负性及共价键的偶极矩(简称键矩)分别列于表 1—4 和表 1—5。

表 1—4　共价键的偶极矩(D)

共价键	偶极矩	共价键	偶极矩	共价键	偶极矩
C—H	0.4	H—Cl	1.03	C—O	1.5
H—N	1.31	H—Br	0.78	C—Cl	2.3
H—O	1.50	H—I	0.38	C—Br	2.2
H—S	0.68	C—N	1.15	C—I	2.0
H—F	1.82			C=O	2.3

* 1D(德拜)=3.336×10^{-30}库仑·米。

表 1—5　有机化合物中常见元素的电负性值(鲍林值)

H	B	C	N	O	F
2.1	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
	Al	Si	P	S	Cl
	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
					Br
					2.8
					I
					2.5

对于一些没有测定过偶极矩的化合物，可以通过分子的空间构型，根据键角和电负性等方面的知识来初估分子的极性。

1-4　有机化合物的分类

有机化合物的数目很庞大，迄今已有四百余万种之多，每年还不断有大量新的有机化合物合成，或从自然界分离出来，对这么众多的有机化合物，必须进行合理的分类，才便于学习和研究。

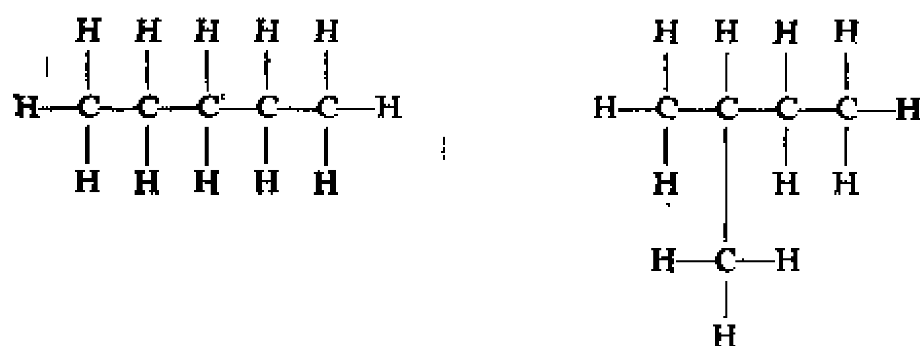
有机化合物的分类方法一般有两种：即根据分子中碳原子的连接方式(碳的骨架)；或决定分子主要化学性质的官能团(特殊原子或基团)来分类。

一、按碳骨架分类

根据碳的骨架可以把有机物分成以下三类：

1. 开链化合物

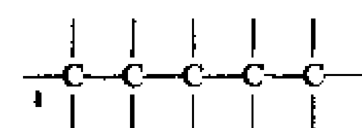
这类化合物中的碳架成直链，或带有支链的开链。例如结构式为：

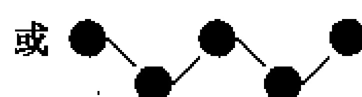


或缩写成：

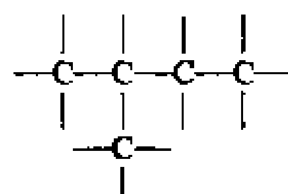


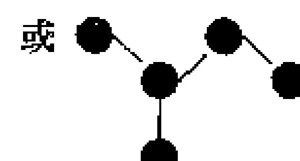
或用碳架(省去氢原子)表示：



或 

戊烷



或 

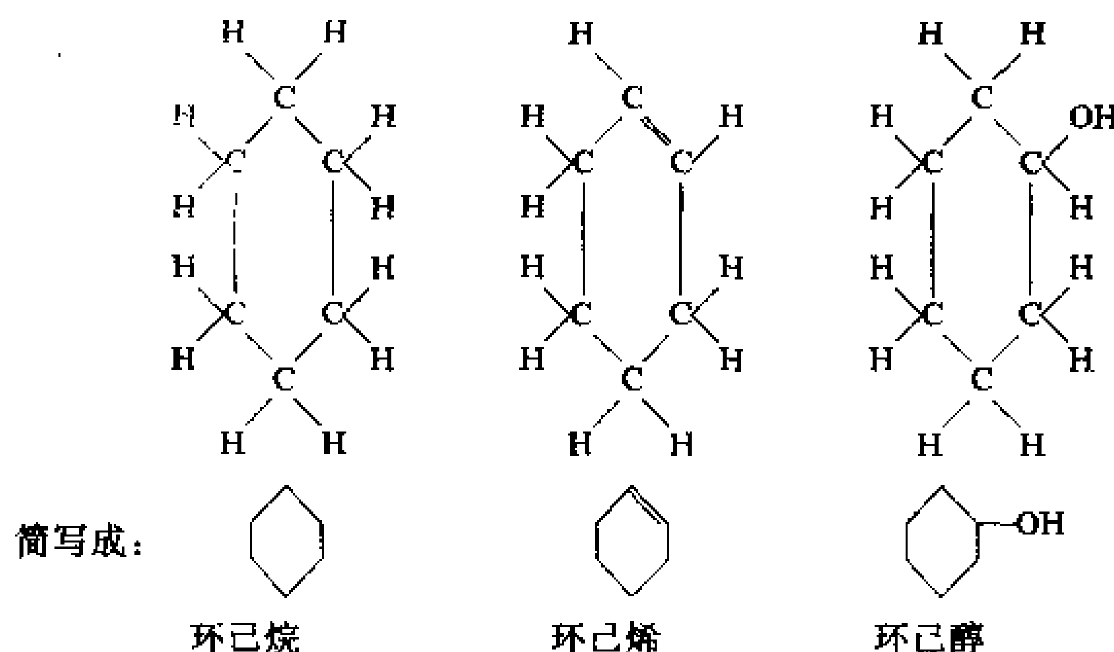
2-甲基丁烷(异戊烷)

由于链状的化合物最初是在油脂中发现的，所以开链化合物也叫脂肪族化合物。

2. 碳环化合物

这类化合物分子中含有完全由碳原子组成的环。根据碳环的特点又分为以下两类：

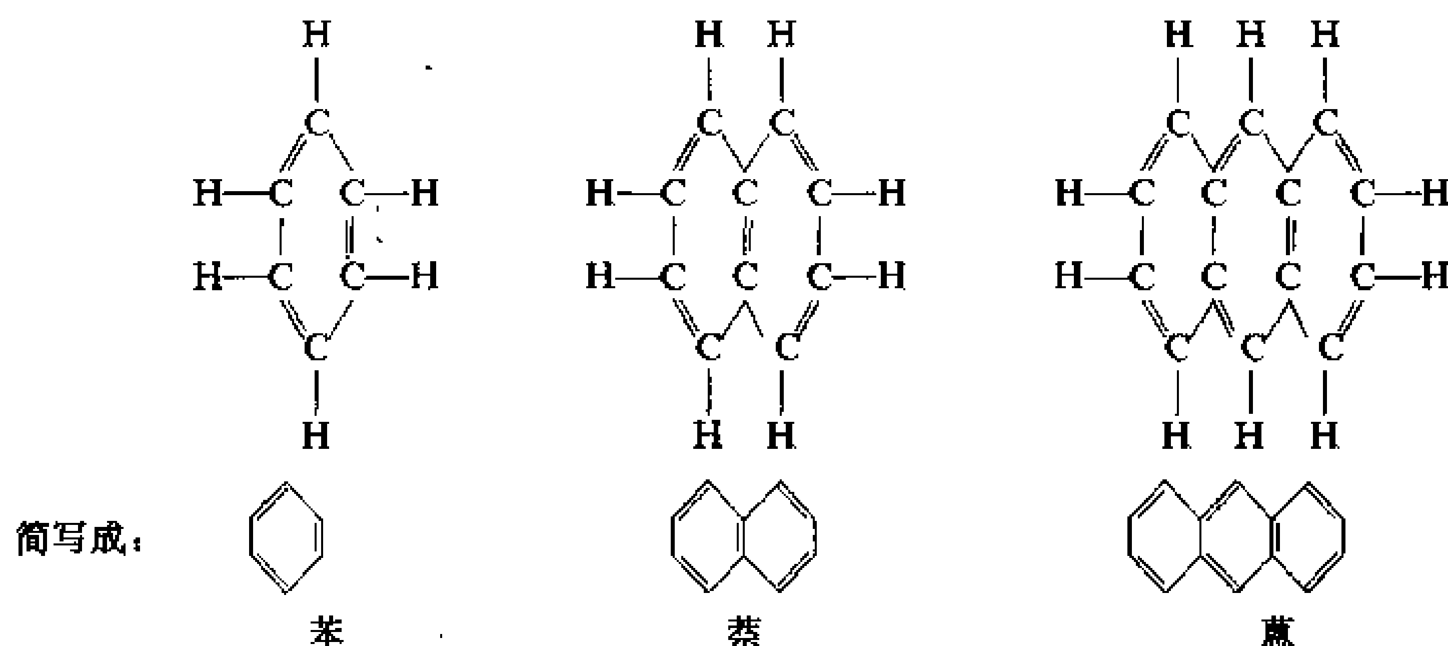
(1) 脂环族化合物　　性质与脂肪族化合物相似，在结构上也可看作是由开链化合物关环而成的，例如：



简写成：

环己烷　　环己烯　　环己醇

(2) 芳香族化合物　　分子中大都含有一个或多个苯环，它们在性质上与脂肪族化合物有较大区别。例如：

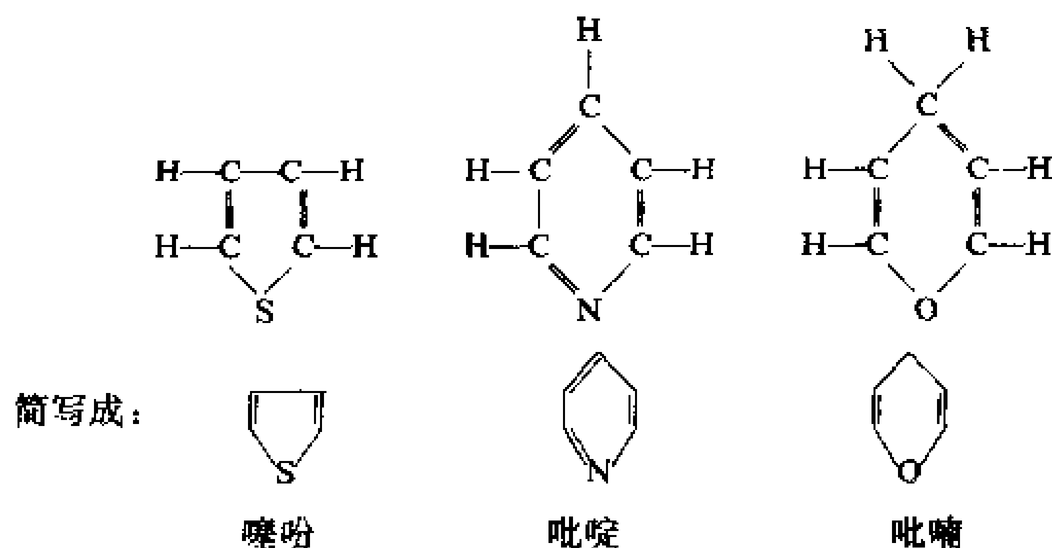


简写成：

苯　　萘　　蒽

3. 杂环化合物

这类化合物分子中的环是由碳原子和其它元素的原子(杂原子)组成的。例如：



二、按官能团分类

将含有同样官能团的化合物归为一类。因为一般说来，含有同样官能团的化合物在性质上是基本相同的。现将几类比较重要的化合物和它们所含官能团列于表1—6。

表1—6 常见官能团分类及结构

化合物类别	官能团	化合物举例	化合物类别	官能团	化合物举例
烷烃	无	CH_4 甲烷	胺	$-NH_2$ 氨基	CH_3-NH_2 甲胺
烯烃	$>C=C<$	$CH_2=CH_2$ 乙烯			
炔烃	$-C\equiv C-$	$CH\equiv CH$ 乙炔	硝基化合物	$-NO_2$ 硝基	$C_6H_5-NO_2$ 硝基苯
卤代烃	$-X$	C_2H_5Br 溴乙烷			
醇	$-OH$	C_2H_5OH	腈	$-C\equiv N$ 氰基	$CH_2=CH-C\equiv N$ 丙烯腈
酚	$-OH$	C_6H_5-OH 苯酚	磺酸	$-SO_3H$ 磺酸基	$C_6H_5-SO_3H$ 苯磺酸
醚	$-C-O-C-$ 醚键	$C_2H_5-O-C_2H_5$ 乙醚	羧酸	$-C(=O)OH$ 羧基	$CH_3-C(=O)OH$ 乙酸
醛	$-C(H)=O$ 醛基	$CH_3-C(H)=O$ 乙醛	酰胺	$-C(=O)NH_2$ 酰胺基	$CH_3-C(=O)NH_2$ 乙酰胺
酮	$>C=O$ 羰基	$CH_3-C(=O)-CH_3$ 丙酮			

因为官能团分类方法反映了各类有机化合物之间既有区别又有联系的特点。本教材是根

据这个分类方法，由简单到复杂，分类编排的。

1-5 有机及高分子化学与探矿工程的关系

目前有机物与高聚物在探矿工程上具有日益广泛的用途和广阔的发展前景。它的应用不仅能缩短施工周期，提高工程质量，保证优质快速钻进，节省大量钢材和水泥，而且为实现钻探技术装备的轻便化也提供了良好的条件。

有机物和高聚物用于探矿工程主要是制备高稳定性优质泥浆和化学灌浆材料。

一、制备高稳定性优质泥浆

在石油天然气钻井和地质勘探岩心钻探，大中城市、沿海开发区的高层建筑如立交桥、码头、桥梁等基建采用大口径基桩孔新技术等的施工中，要保证优质快速钻进，泥浆起到十分重要的作用，它被称为钻井的“血液”。目前使用的泥浆主要由粘土、水和各种化学处理剂配成的水基泥浆。泥浆的优质性能主要靠选择适当的化学处理剂来调整，除无机处理剂外，有机处理剂和高分子处理剂占有重要地位。

有机及高分子处理剂可使泥浆具有分散稳定、絮凝、发泡、消泡、乳化、减摩、润滑、抑制泥页岩水化膨胀和分散、抑制水敏地层的坍塌、抑制对钻具的腐蚀、杀菌等作用。从泥浆性能看，有机与高聚物的处理剂可用来降低泥浆失水量、泥浆粘度和切力(稀释作用)，增加泥浆粘度和切力(增稠作用)，增加泥浆润滑性能等。例如：

稀释剂(降粘剂)中用到的单宁，栲胶碱液(代号 NaK)，铁-铬木素磺酸盐(代号 FCLS 或 TLM)和磺甲基丹宁等，可使泥浆粘度、切力显著降低。

降失水剂中用到的煤碱剂(代号 NaC)、腐植酸衍生物、钠羧甲基纤维素(代号 CMC)、水解聚丙烯腈、磺甲基酚醛树脂、磺化沥青、磺化褐煤树脂以及就地取材的聚糖(多糖类)等野生植物，如香叶粉、钻井粉等等，它们均可使泥饼薄而韧，可获很好的造壁性。

增粘剂中用到的生物聚合物(多糖类)、羟乙基纤维素(兼降失水作用)、松香酸钙等。

絮凝剂中用到的聚丙烯酰胺(代号 PAM)、醋酸乙烯酯与顺酐共聚物(代号 VAMA)、瓜尔胶及部分水解聚丙烯酰胺(代号 PHP)等，具有选择性絮凝作用。

表面活性剂中用到的烷基苯磺酸钠(代号 ABS)、聚氧乙烯苯酚醚、月桂酸二乙醇胺、硬脂酸铝、松香酸钙等，均可赋予泥浆乳化、稳定、起泡、消泡等性能。

到 80 年代，我国泥浆处理剂生产品种达到 120 余种，以粉剂为主，仅聚丙烯酸盐类就达 14 种之多。另外腐植酸钾、磺化沥青、磺化妥儿油沥青、速溶 CMC 等新型处理剂均已研制成功，使防塌手段及抗盐膏能力大为增强。

二、制备化学灌浆材料

近几十年来，世界各国利用化学灌浆材料固结具有孔隙和裂隙的破碎地层，以达到防渗、堵漏、补强、加固的目的，因此在水电施工、铁路桥梁建设的维修、海港工程、城市建设、矿山开采、隧道工程、文物保护和地质勘探部门常用到化学浆液。

我国 60 年代初期，就开始采用化学浆液来进行加固、防渗、堵漏。目前应用的有丙凝、丙强、甲凝、氰凝、木铵、铬木素、环氧树脂、脲醛树脂、不饱和聚酯、301 树脂、NNO、糖蜜等。还开发了惰性堵漏材料 14 种以上，其中硫铝酸盐地勘水泥，缩短候凝时间，显著提高堵漏效果，已

广泛应用于现场。

以上可见在探矿工程中配制优质泥浆、防渗堵漏用的化学浆液均离不开有机物和高聚物。

为了掌握有机处理剂和灌浆材料的性能、结构及合成路线，必须熟悉有机化学和高分子化学。

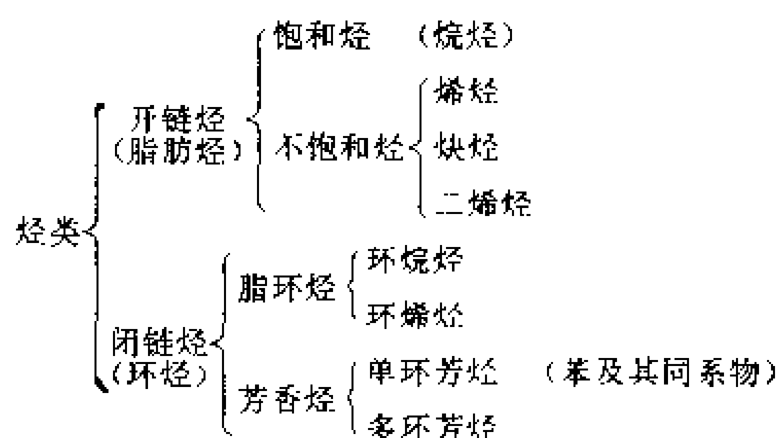
目前有机处理剂机理的研究，新护壁堵漏材料的寻找和设计都涉及到有机和高分子化学的反应历程。所以作为探矿工程的科技人员必须掌握有机及高分子化学的基本知识、基础理论、基本技能，才能为加快探矿工程的发展作出应有的贡献。

第二章　饱和烃

只含碳氢两种元素的有机化合物叫做碳氢化合物，简称烃。烃为最简单的有机化合物。烃分子中氢原子被其它原子（或基团）取代后，可衍生出其它有机化合物，因此烃为各种有机化合物的母体。

烃的种类很多，根据烃分子中碳原子间连接的方式，可将烃分成两大类：开链烃和闭链烃。开链烃分子中碳原子连接成链状，简称链烃，又叫脂肪烃。链烃又可分为饱和链烃和不饱和链烃。饱和链烃又称烷烃。不饱和链烃包括烯烃、二烯烃和炔烃等。闭链烃分子中的碳原子连接成闭合的碳环，故称环烃。环烃又可分为脂环烃和芳香烃。

烃的分类可概括如下：



烃类化合物大多为有机化工的基本原料。例如有机合成的八大基本原料均为烃类，它们是“三烯”（乙烯、丙烯、丁二烯）、“三苯”（苯、甲苯、二甲苯）、“一炔”（乙炔）和“一萘”（萘）。因此烃类化学有“重有机”之称。

2-1　烷烃的同系列、通式和同分异构现象

凡分子中碳原子和碳原子之间以单键相连，碳原子的其余化合价全部被氢原子饱和的烃叫做饱和烃。开链的饱和烃称为烷烃，闭链的饱和烃称为环烷烃。

烷烃广泛存在于自然界，我国大多数石油的主要成分是烷烃。例如石油气和天然气的主要成分为低级烷烃，可作燃料和化工原料。

一、烷烃的同系列、通式

最简单的烷烃为甲烷，分子式为CH_4。其次为乙烷，分子式为C_2H_6。在表2－1中列出了一些烷烃的名称和分子式。

从表中可知烷烃的通式为C_nH_{2n+2}，式中n表示碳原子数目。若已知碳原子数目，由通式即可写出烷烃的分子式。

表 2—1　一些烷烃的名称和分子式

名　　称	分子式	名　　称	分子式
丙　烷	C_3H_8	十一烷	$C_{11}H_{24}$
丁　烷	C_4H_{10}	十二烷	$C_{12}H_{26}$
戊　烷	C_5H_{12}	十三烷	$C_{13}H_{28}$
己　烷	C_6H_{14}	三十烷	$C_{30}H_{62}$
庚　烷	C_7H_{16}	一百烷	$C_{100}H_{202}$

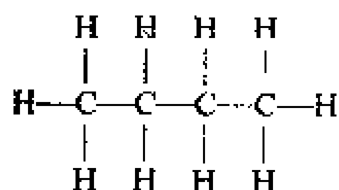
比较烷烃的分子式可看出，任何相邻的两个烷烃在组成上都相差一个 CH_2，不相邻的则相差两个或多个 CH_2。象这种具有同一通式，结构相似，化学性质也相似，而在组成上相差一个或多个 CH_2 的一系列化合物，称为同系列。同系列中的化合物互称为同系物。相邻的同系物在组成上相差的 CH_2 叫做系列差。

有机化合物中除了烷烃同系列之外，还有其它同系列。同系列是有机化学的普遍现象。

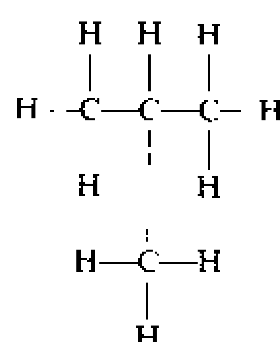
一般地讲，同系物的性质彼此是很相似的，尤其是高级同系物，更是如此，因此每一同系列里，只要研究几个有代表性的化合物，就可推论其它同系物的大概性质，这为我们研究有机物提供很多方便。但是，低级同系物，尤其是第一个成员，在结构上与高级同系物（含碳原子较多的）有较大的差别，所以其性质常同高级同系物有较大差异。

二、烷烃的同分异构现象

在烷烃同系列中，从丁烷起就有同分异构现象。丁烷有两个同分异构体，它们的结构式如下：



具有直链的化合物



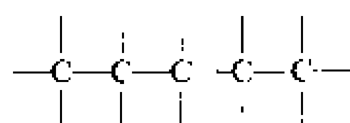
具有侧链或支链的化合物

简写为：　$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$　　　$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

正丁烷　　b. p. $=-0.5$℃

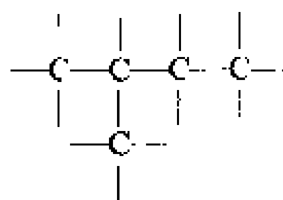
异丁烷　　b. p. $=-10.2$℃

正丁烷中，四个碳原子互相结合成一条直碳链；而异丁烷中，三个碳原子结合成一条直碳链，还有一个碳原子构成支链（或叫侧链）。很显然，这两种丁烷（分子式均为 C_4H_{10}）是由于分子中碳链排列的方式不同而产生的异构，我们称它为碳链异构，属于同分异构现象中的一种。戊烷有三个同分异构体，它们的结构式用碳架表示如下：



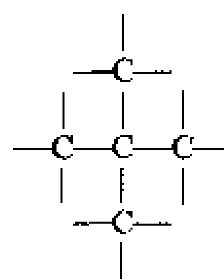
正戊烷

b. p. =36.1℃



异戊烷

b. p. =28℃



新戊烷

b. p. =9.5℃

烷烃中从丁烷起才有同分异构现象，这是因为甲、乙、丙烷分子中只有一种结合方式，然而从丁烷起，分子的碳链便有两种或更多的不同结合方式，因此就有两种或更多的同分异构体出现。很明显，随着碳原子数目的增加，异构体数目也迅速增加，见表2—2。

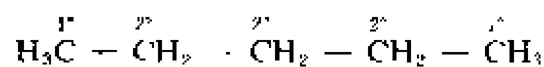
表2—2 烷烃的同分异构体数目

碳原子数	异构体数目	碳原子数	异构体数目
1	1	10	75
2	1	11	159
3	1	12	355
4	2	13	802
5	3	14	1 858
6	5	15	4 347
7	9	20	366 319
8	18	30	4 111 846 763
9	35		

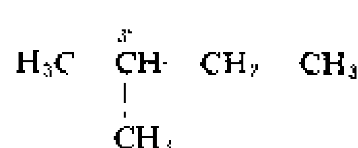
表中异构体的数目是在30年代用数学方法推算出来的。目前含10个碳原子以上的高级烷烃的异构体还未全部合成出来。

三、烷烃中碳原子和氢原子的类型

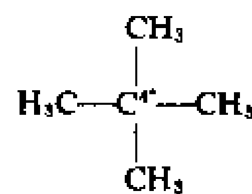
分析戊烷的三种同分异构体的结构式可以发现，在它们的分子中，碳原子所处的情况并不完全相同。为了区别这些碳原子，我们把凡是只与一个碳原子相连的碳原子叫做伯(第一)碳原子，常用1°表示；与两个碳原子相连的碳原子称为仲(第二)碳原子，常用2°表示；与三个、四个碳原子相连的碳原子分别称为叔(第三)碳原子和季(第四)碳原子，常分别用3°、4°表示。现将戊烷异构体中碳原子类型分别表示如下：



正戊烷



异戊烷



新戊烷

在上述四种碳原子中，除了季碳原子以外，其余的都连接有氢原子，我们分别把和伯、仲、叔碳原子相结合的氢原子，叫做伯(第一)、仲(第二)、叔(第三)氢原子。不同类型的氢原子的反应性能是有一定差别的。

2-2 烷烃的命名

有机化合物数目很多，结构复杂，正确的名称不仅应表示分子的组成，而且要准确、简便地反映出分子的结构，因此命名法是有机化学不可轻视的一部分基本内容，而烷烃的命名法又是有机化合物命名的基础，故应特别重视。

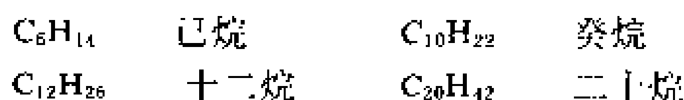
烷烃的常用命名法主要有两种，即普通命名法和系统命名法。

一、普通命名法

普通命名法又称习惯命名法，适应于直链和含碳原子较少的烷烃。基本原则为：

1. 按分子中碳原子的数目称某烷

碳原子在10个以下用天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）表示，在10个以上用中文数字表示。例如：

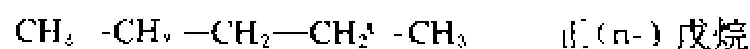


C_6H_{14} 己烷　　$C_{10}H_{22}$ 癸烷

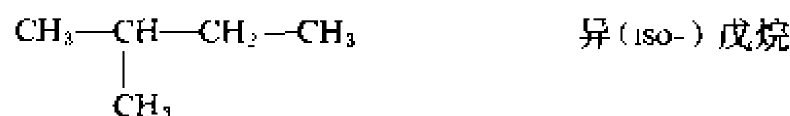
$C_{12}H_{26}$ 十二烷　　$C_{20}H_{42}$ 二十烷

2. 区分异构体

常把直链的烷烃称"正"（可用"n"表示）某烷，把在链端第二位碳原子上有一个甲基支链的叫"异"（可用"iso"或"i"表示）某烷，若链端第二位碳原子连有二个甲基支链则称"新"（可用"neo"表示）某烷。例如：



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$　　正(n-)戊烷

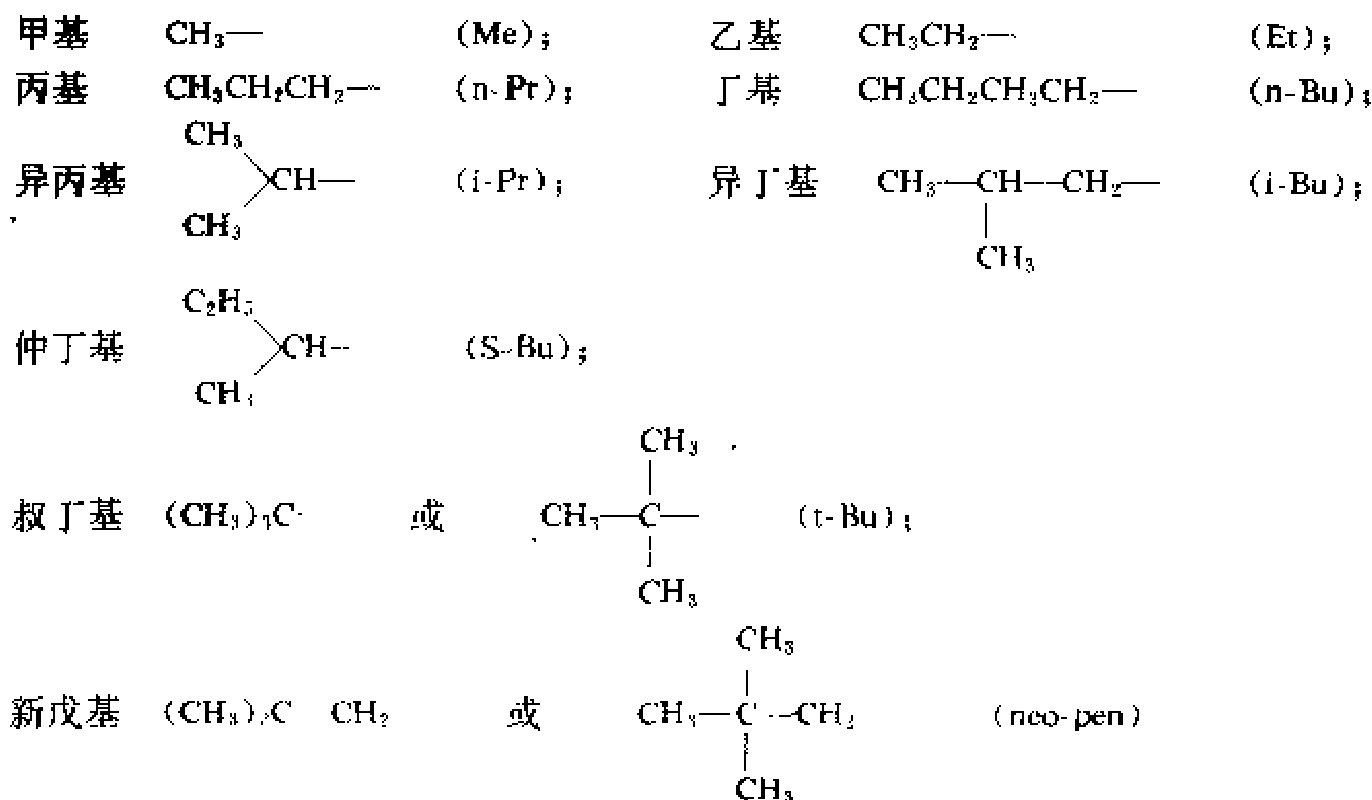


$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$　　异(iso-)戊烷



$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$　　新(neo-)戊烷

从烷烃分子中去掉一个氢原子后所余的原子团叫烷基。烷基的通式是 C_nH_{2n+1}，习惯上常用R来表示。烷基的名称由相应的烷烃得来。从丙基开始，就有异构现象。下面是几个简单的烷基和它们的名称。



甲基 CH_3- (Me)；　乙基 CH_3CH_2- (Et)；

丙基 $CH_3CH_2CH_2-$ (n-Pr)；　丁基 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ (n-Bu)；

异丙基 $(CH_3)_2CH-$ (i-Pr)；　异丁基 $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$ (i-Bu)；

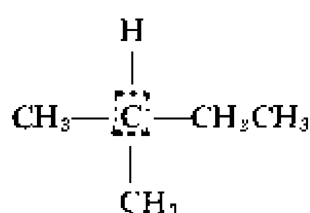
仲丁基 $(C_2H_5)(CH_3)CH-$ (S-Bu)；

叔丁基 $(CH_3)_3C-$ 或 $CH_3-C(CH_3)_2-$ (t-Bu)；

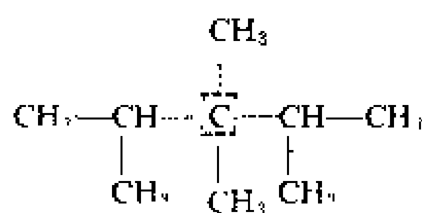
新戊基 $(CH_3)_3C-CH_2-$ 或 $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$ (neo-pen)

二、 衍生命名法

以甲烷为母体，把其他烷基作取代基，命名时，选择一个含支链最多的（也就是连有烷基最多的）碳原子作为甲烷的碳原子来命名。例如：



二甲基乙基甲烷



二甲基二异丙基甲烷

上述两种命名方法能够清楚地表示出分子结构，但对结构复杂的烷烃，采用这两种命名方法就无能为力了。

三、系统命名法

为了解决有机化合物命名的困难，求得名词的统一，1892 年各国化学家在日内瓦集会拟定了一种系统的有机化合物命名法，叫日内瓦命名法。后来由国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）作了几次修订。我国根据这个命名法的原则结合文字的特点制定了我国的系统命名法（详见中国科学院编译出版委员会名词室编订的《有机化学物质的系统命名原则》）。它的命名原则是：

直链烷烃的命名和普通命名法基本相同，仅不写上“正”字。例如：



$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$（简写为 $CH_3(CH_2)_6CH_3$）

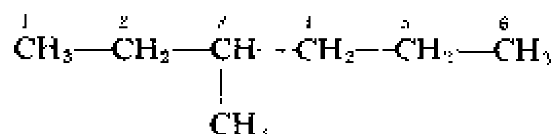
普通命名法：正辛烷；系统命名法：辛烷

将支链烷烃看作是直链烷烃的烷基衍生物，它的命名可根据下列原则进行：

（1）从结构式中选出最长的碳链作为主链，根据主链所含碳原子数目称为“某烷”。

（2）将主链碳原子由靠近支链一端，用阿拉伯数字依次编号以指明取代基的位次。

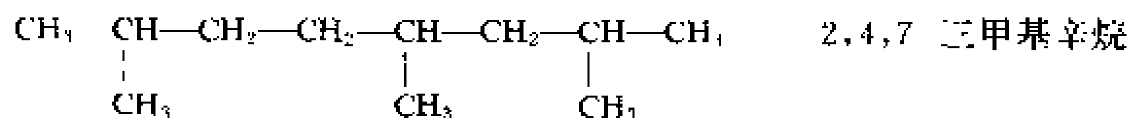
例如：



3-甲基己烷（不称 4-甲基己烷）

（3）主链连接多个取代基时，编号由首先遇到取代基为最小位次的一端开始，但当两端编号位次相同时，要使其它取代基有较小位次。

例如：



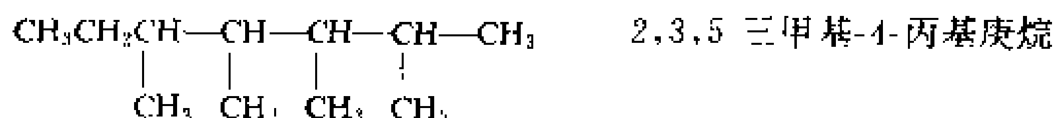
2,4,7-三甲基辛烷

（不称 2,5,7-三甲基辛烷）

（4）主链连接几个不同取代基时，则按从简单到复杂次序把取代基写在前面。

等长碳链作为主链时，应选择取代基最多的为主链。

例如：

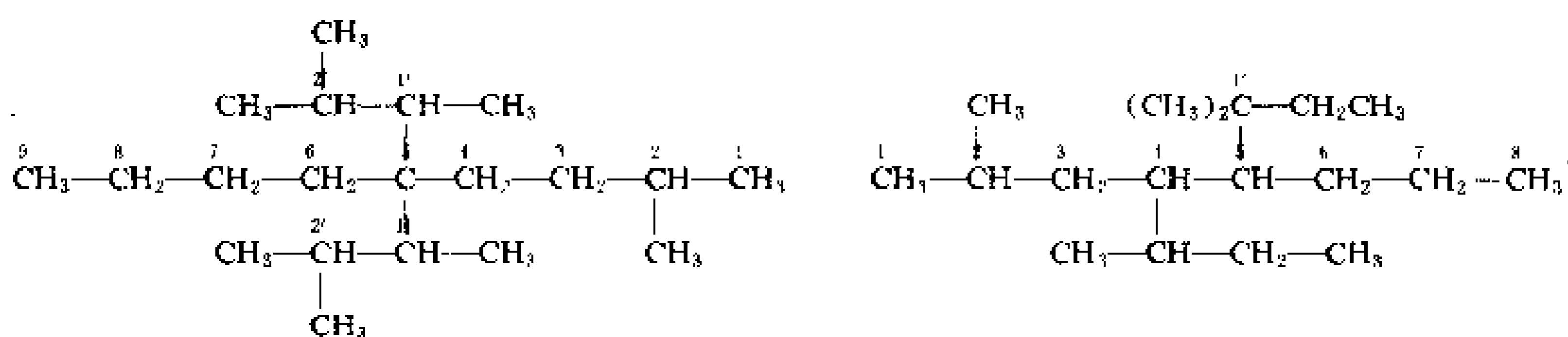


2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

（不称 2,3-二甲基-4-仲丁基庚烷）

(5)当支链本身又有支链时，则从主链连接的碳原子开始编号。

例如：



2-甲基-5,5-双-1′,2′-二甲基丙基壬烷　　　　2-甲基-4-仲丁基-5(1′,1′-二甲基丙基)辛烷

或 2-甲基-5,5-双(1,2-二甲基丙基)壬烷

上述用括号的方法，比较清楚，书刊文献中广为采用。

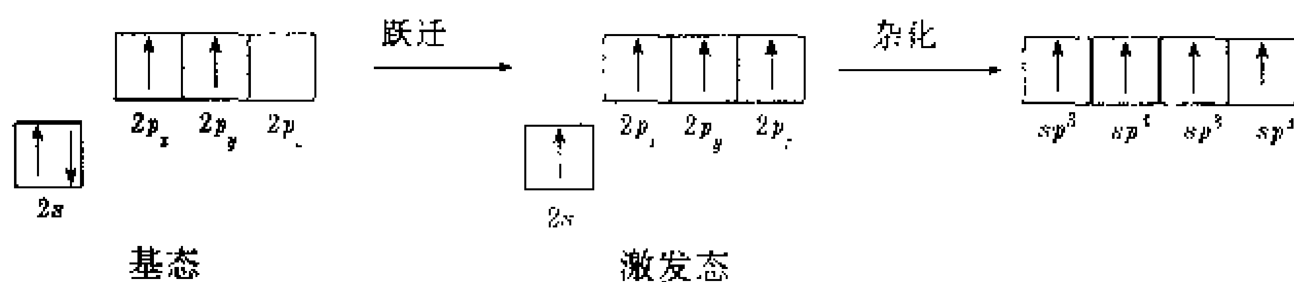
2-3　烷烃的结构

构型是指具有一定结构的分子中原子在空间的排列情况。

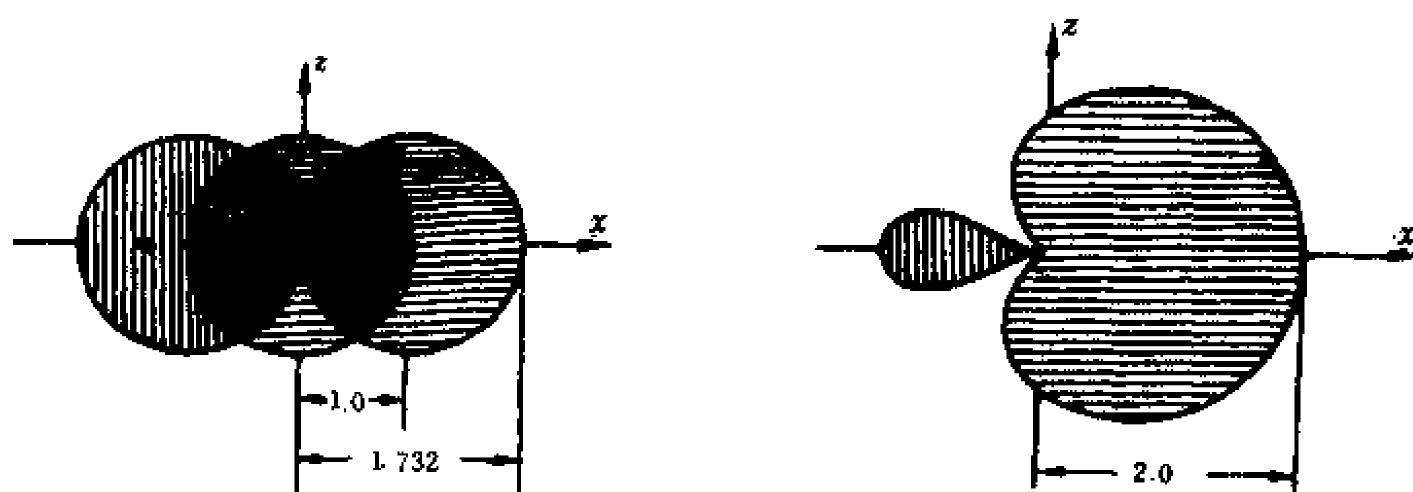
一、甲烷的构型、sp^3 杂化、σ 键

近代物理方法的研究结果表明，甲烷具有正四面体的结构，碳原子处于正四面体的中心，四个氢原子分布在正四面体的四个顶点。甲烷分子中键与键之间的夹角均为 109.5°，键长均为 109pm。

碳原子为什么具有正四面体构型呢？这个问题可这样来说明。碳原子的基态电子构型为：$1s^2,2s^2,2p_x^1,2p_y^1$，我们知道，共价键的形成是电子配对的结果。因此，碳原子应是二价，但是，在甲烷及其它许多碳化合物中，碳原子都是四价。为什么产生这一矛盾呢？价键理论认为碳原子在形成共价键时，它的 $2s$ 轨道中的一个电子跃迁到空着的 $2p_z$ 轨道上去，成为 $2s^12p_x^12p_y^12p_z^1$ 的电子构型(激发态)。这样的电子跃迁过程称为“激发”。电子跃迁所需要的能量可由成键时所产生的能量得到满足。碳原子激发态具有四个不成对的价电子。



这就可以说明碳原子为什么呈四价。但是，激发态的四个价电子所处的状态不完全相同，一个在 s 轨道上，另三个分别在三个 p 轨道上，由此看来，应该形成四个能量及方向都不完全相同的共价键。然而甲烷分子中，碳的四价却是等同的、对称的。对于这个矛盾，杂化轨道理论认为，碳原子在形成四个共价键时，一个 s 轨道和三个 p 轨道相互作用，形成四个等同的新轨道，这种由不同类型的轨道相互作用而形成新轨道的过程称为杂化。由一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化而成的四个等同的新轨道称为 sp^3 杂化轨道，这种杂化方式称为 sp^3 杂化。每个 sp^3 杂化轨道具有 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分，其形状为一头特大一头特小的葫芦形(图 2-1b)。正是这特大的一头可以与别的原子轨道重叠形成稳定的化学键。所以 sp^3 杂化轨道的成键能力比 s 或 p 轨道都强。有关计算表明，若 s 轨道的成键能力为 1 时，则 p 轨道成键能力为 1.732，sp^3 杂化轨道的成



(a) s 轨道和 p 轨道　　　　(b) sp^3 杂化轨道

图 2-1　s 轨道、p 轨道及 sp^3 轨道成键能力示意图

键能力为 2.0，如图 2-1 所示。

四个 sp^3 杂化轨道在空间的排列方式是以碳原子为中心，四个轨道分别指向四个顶点所构成的正四面体。轨道彼此间的夹角为 109.5°，这样可使每个轨道所受的干扰最小(图 2-2)。此观点和实验结果相符。



图 2-2　四个 sp^3 杂化轨道在空间分布的示意图

当碳原子与四个氢原子化合生成甲烷时，碳原子的四个 sp^3 杂化电子轨道与四个氢原子的 s 电子轨道重叠形成四个 sp^3-s 型 C—H 单键，四个价键之间的角度为 109.5°(如图 2-3)。碳原子和四个氢原子的空间关系，可用一个正四面体图形来表示(图 2-4)。

为了更好地理解分子中各原子在空间的结合状况，可用分子模型来表示。常用的分子模型有两种。一种是球棒模型(又称 Kekule 模型)，它是用不同颜色的小球代表各种原子，用短棒表示化学键。这种分子模型容易制作，使用方便，但不能准确表示原子的大小和键长。另一种是斯陶特(Stuart)模

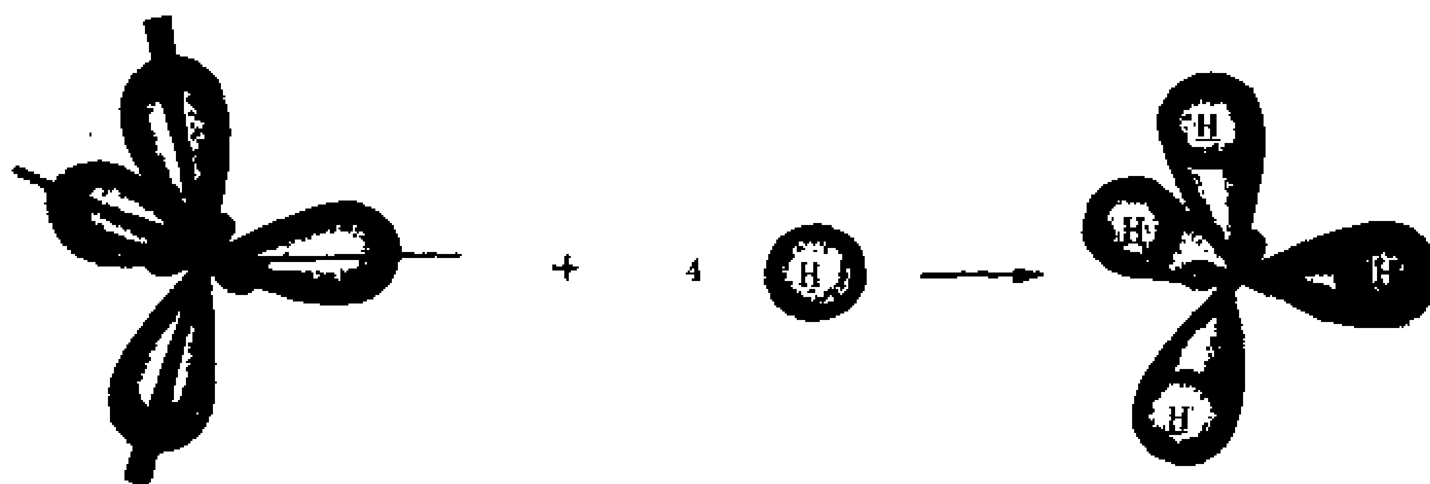


图 2-3　甲烷分子形成示意图

型，它是根据分子中原子的大小和键长比例做成的，能较真实地反映分子中各原子间的关系，但制作比较困难。甲烷分子可用这两种模型分别表示如图 2-5 和 2-6。

烷烃分子中 C—C 键和 C—H 键均为单键，C—C 键是由成键的两个碳原子各以一个 sp^3 杂

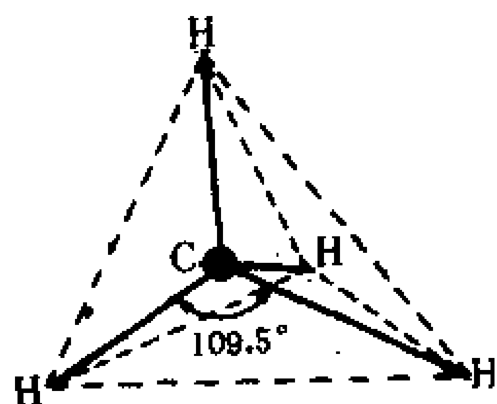


图 2-4 甲烷的正四面体构型

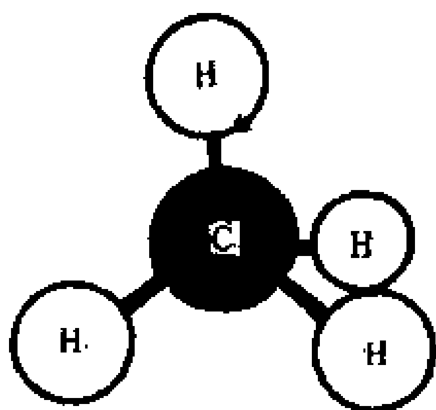


图 2-5 甲烷分子的球棒模型



图 2-6 甲烷分子的斯陶特模型

化电子云沿其对称轴的方向相互重叠而成(即 sp^3-sp^3)，如此形成的共价键称 σ 键，构成 σ 键的电子叫 σ 电子。C—H 键亦是 σ 键，它由碳原子的一个 sp^3 杂化电子云和氢原子的 1s 电子云

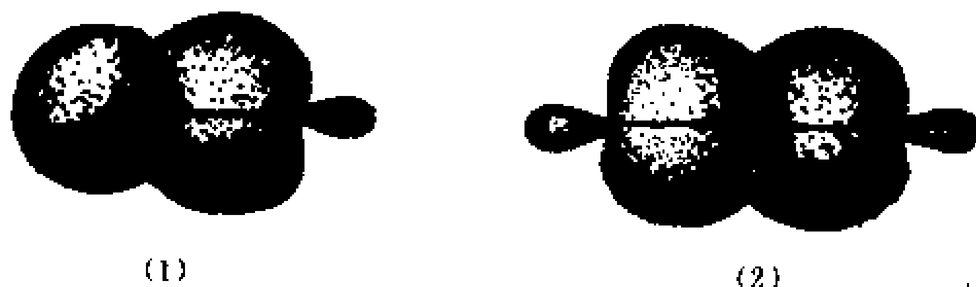


图 2-7 烷烃分子中的 H—C($s-sp^3\sigma$ 键)和 C—C 键($sp^3-sp^3\sigma$ 键)

沿其对称轴的方向彼此重叠而成。σ 键的特征是价电子云围绕着连接两个原子核的轴线而对称分布(近似圆柱形对称分布)，成键的两个原子围绕对称轴可自由旋转而不改变价电子云的分布，所以单键通常是可以自由旋转的。

凡价电子云具轴对称的共价键，不管是由何种电子云重叠而成，也不管价电子云的形状如何均称为 σ(sigma)键(如图 2-7)。

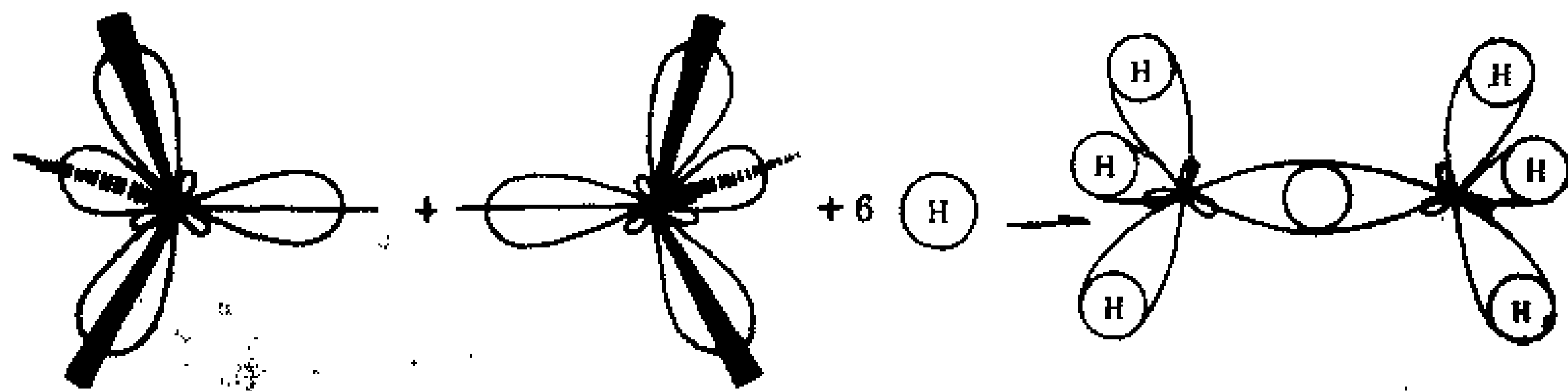


图 2-8 乙烷分子中原子轨道重叠示意图

甲烷同系物中，含有两个碳原子以上的分子构型是怎样的呢？现以乙烷为例来说明。形成乙烷的两个碳原子都进行 sp^3 杂化，并各以一个 sp^3 轨道重叠形成 C—C 单键，各又以三个 sp^3 轨道分别与氢原子 1s 轨道重叠形成 C—H 键。因此在乙烷分子中有一根 C—C 单键，六根 C—H 单键(如图 2-8)。

实验表明，乙烷分子中 C—C 键的键长为 154pm，C—H 键的键长为 110pm，所有键角均为 109.5°。由于碳的价键分布是四面体型，因此碳链不是呈直线型，而是成锯齿形。如

CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3（锯齿形书写：上排 CH_2 CH_2，下排 CH_3 CH_2 CH_3），或可写成它的键线式为 。异己烷可写成 。在键线式中，每一拐角处及链端都表示有一个碳原子。

二、烷烃的构象*

烷烃分子中所有的键都是 σ 键。σ 键的特点是它的电子云以键轴为对称轴呈圆柱形状分布的，所以 σ 键可以自由旋转而不影响其电子云的分布。乙烷是最简单的含有 C—C 单键的化合物，如果使乙烷中一个甲基固定不动，而另一个甲基绕 C—C 键轴旋转，则两个甲基中氢原子的相对位置将不断改变，产生许多不同的空间排列方式。这种仅仅由于围绕 σ 键旋转而产生的分子中原子或基团在空间的不同排列方式叫构象。构象可用透视式或纽曼(Newman)投影式表示，在画纽曼投影式时，把眼睛从 C—C 单键的一端对准另一端进行观察，以圆圈表示后面的碳原子，与圆圈连接的氢，表示是后面一个碳原子上的氢原子，以 表示前面的碳和氢原子(如图 2-9)。乙烷的构象中以对位交叉式的能量最低，全重叠式的能量最高，两者的能量差约 12.5 kJ/mol。由于不同构象间的能量差太小，它们在室温下很快地相互转变，所以很难分离。当绕着乙烷碳碳单键旋转时，其能量改变如图 2-10 所示。

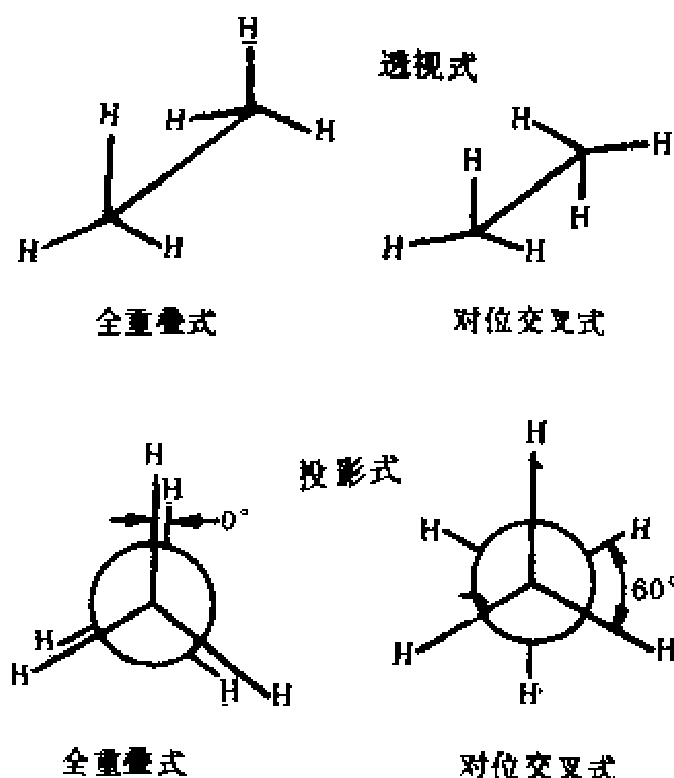


图 2-9　乙烷的构象

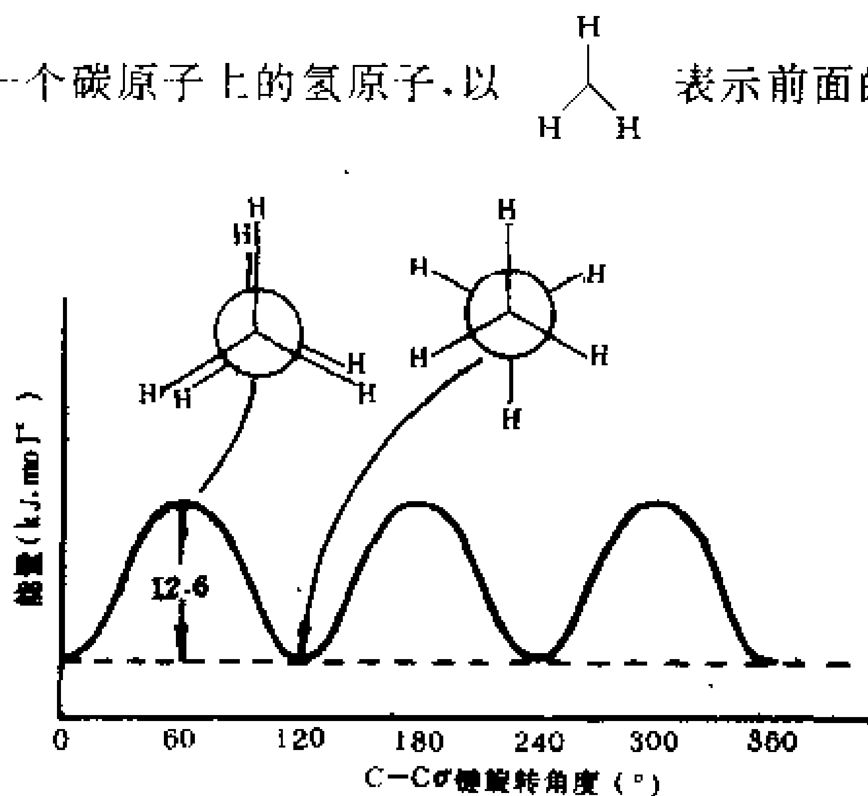


图 2-10　乙烷分子的能量曲线

丁烷可以看成是乙烷分子中的两个碳原子上各有一个氢原子被一个甲基取代后的产物，它的构象更复杂。我们现在主要讨论 C_2 与 C_3 间的 σ 键的键轴旋转所形成的四种典型的构象。丁烷构象的纽曼投影式如图 2-11。

根据 IUPAC 命名法，非键合基团之间的夹角称为扭转角 θ，顺时针旋转的角度为正值，逆时针旋转的角度为负值。

在正丁烷分子中，(Ⅰ)式中两个甲基相互重叠，斥力最大，分子的能量最高，sp 构象最不稳定。(Ⅳ)式中两个甲基处于对位，相距最远，斥力最小，分子的能量最低，ap 构象最稳定，为

* 构型和构象都是分子中的原子在空间的排列状况，所以容易混淆。可以这样来区分它们：从一种构型转变成另一种构型时有键的破裂和形成；然而从一种构象转变成另一种构象却是分子的一部分围绕单键对另一部分作旋转，没有键的破裂和形成。

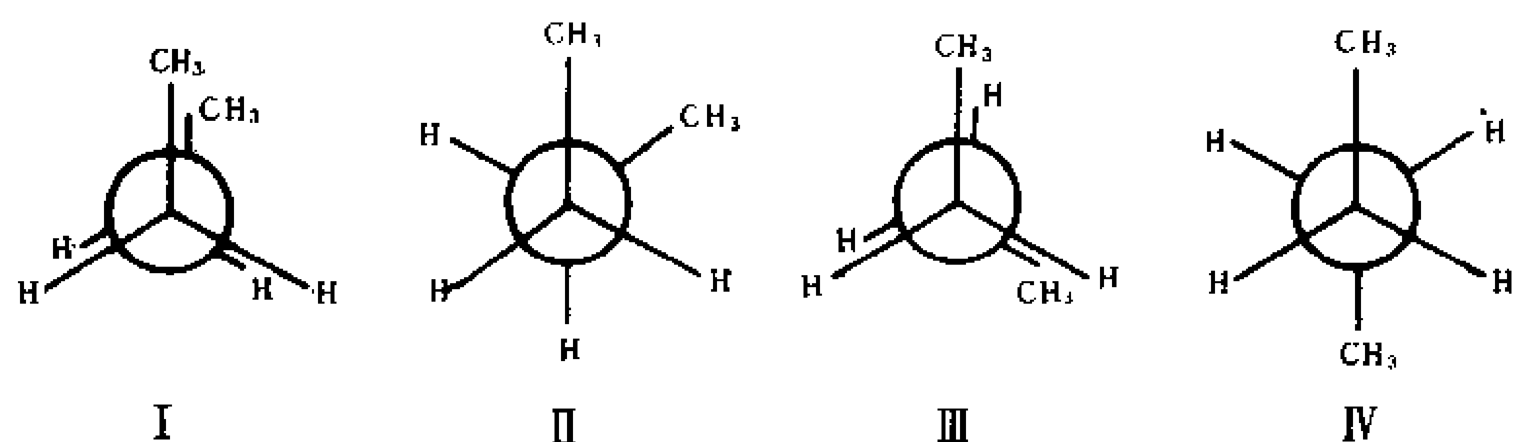


图 2 11　丁烷构象的纽曼投影式

IUPAC 命名:	顺叠(全重叠)	顺错(邻位交叉)	反错(部分重叠)	反叠(对位交叉)
符号	sp	sc	ac	ap
	I	II	III	IV
	(synperiplaner)	(synclinal)	(Anticlinal)	(Antiperiplanar)
扭转角 θ	0	$\pm 60°$	$\pm 120°$	$\pm 180°$

优势构象。根据两个甲基的相对位置，正丁烷四种典型构象的稳定性(Ⅳ)>(Ⅱ)>(Ⅲ)>(Ⅰ)。它们的能量曲线见图 2-12。处在能谷底部的构象称为构象异构体，Ⅳ、Ⅱ和Ⅱ′为三个稳定的构象异构体。

从图 2-12 中可以看出，正丁烷各种构象之间能量相差不大，由于分子的热运动，各种构象

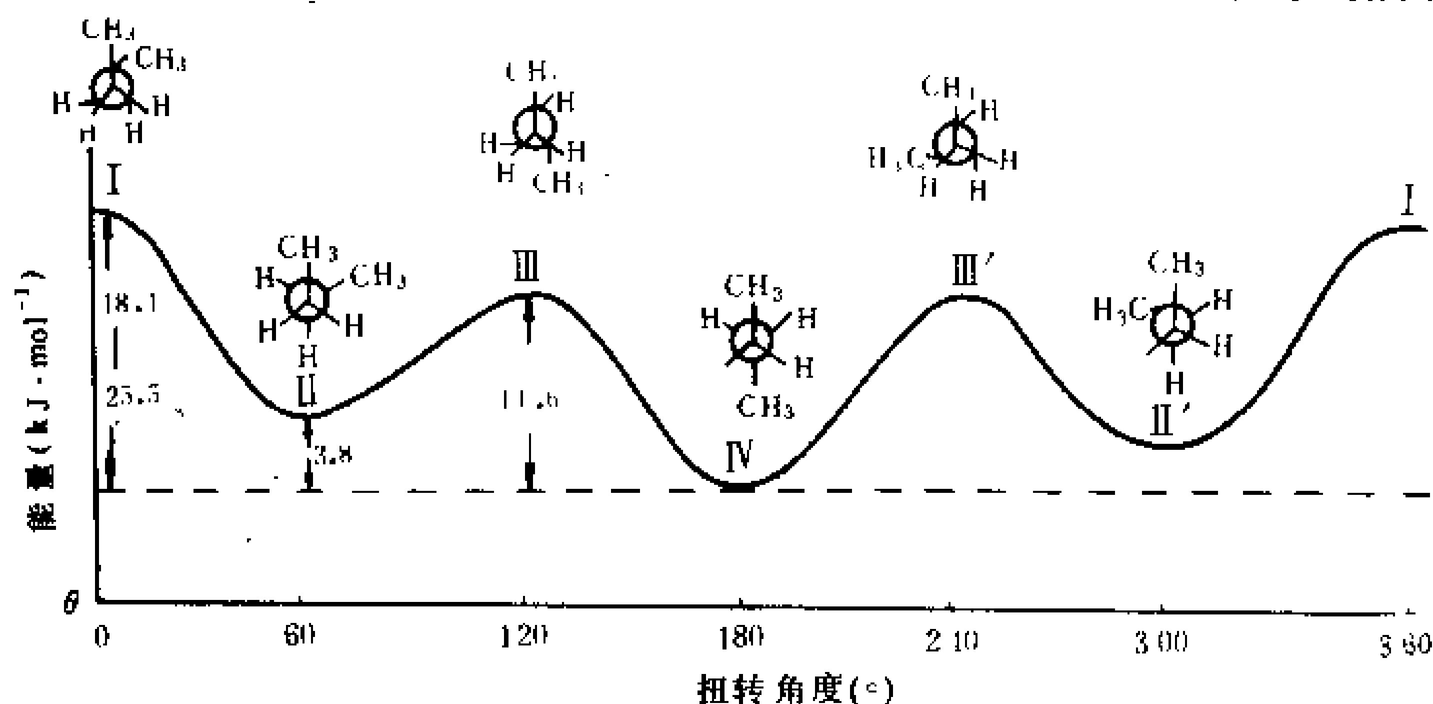


图 2-12　正丁烷构象的能量曲线

迅速互变，因此正丁烷实际上是各种构象异构体的平衡混合物，不能分离出构象异构体。在室温时以 ap 构象(Ⅳ)占优势，约占 68%，其次是 sc 构象(Ⅱ和Ⅱ′)约占 32%，其它两种构象极少。在链状化合物中，优势构象都是类似于正丁烷的 ap 构象。

2-4　烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质主要是状态、熔点、密度、折光率和溶解度等，它们是鉴定一个化合物的常规数据，称为物理常数。各化合物的物理常数有专门手册可供查阅，部分正烷烃的物理常数见表 2—3。这里仅讨论一般的规律性。从表 2—3 中清楚地看出正烷烃的物理性质是随着分子量的增加而显出一定的递变规律。因为任何物质的分子间都存在着一定的作用力，它是影

响物理性质的主要因素，烷烃分子没有极性，其分子间的作用力是色散力，而色散力随分子量的增大而增大，随分子间的距离增大而迅速减小。在烷烃同系列中，从甲烷开始，随着碳原子数的增加，分子量也有规律地增大，所以烷烃的物理性质也有规律地变化。兹分述如下。

表 2－3　正烷烃的物理常数

名　称	分子式	熔　点(℃)	沸　点(℃)	相对密度(d_4^{20})	折射率(n_D^{20})
甲　烷	CH_4	－182.48	－164	0.466(－164℃)	—
乙　烷	C_2H_6	－183.3	－88.63	0.572(－108℃)	—
丙　烷	C_3H_8	－189.69	－42.07	0.5005	1.2898
丁　烷	C_4H_{10}	－138.35	－0.5	0.5788	1.3326
戊　烷	C_5H_{12}	－129.72	36.07	0.6262	1.3575
己　烷	C_6H_{14}	－95	68.95	0.6603	1.37506
庚　烷	C_7H_{16}	90.61	98.42	0.68376	1.38777
辛　烷	C_8H_{18}	－56.79	125.66	0.7025	1.3974
壬　烷	C_9H_{20}	－51	150.798	0.7176	1.4054
癸　烷	$C_{10}H_{22}$	－29.7	174.1	0.7300	1.41023
十一烷	$C_{11}H_{24}$	－25.59	195.9	0.74017	1.4172
十二烷	$C_{12}H_{26}$	－9.6	216.3	0.7487	1.4216
十三烷	$C_{13}H_{28}$	－5.5	235.4	0.7564	1.4256
十四烷	$C_{14}H_{30}$	5.86	253.7	0.7628	1.4290
十五烷	$C_{15}H_{32}$	10	270.63	0.7685	1.4315
十六烷	$C_{16}H_{34}$	18.17	287	0.77331	1.4345
十七烷	$C_{17}H_{36}$	22	301.8	0.7780	1.4369
十八烷	$C_{18}H_{38}$	28.18	316.1	0.7768(28℃)	1.4390
一百烷	$C_{100}H_{202}$	115.1～115.4	－	—	—

一、物质状态

物质的状态可以从化合物的沸点和熔点判断出来。在室温(25℃)和一个大气压下，C_1～C_4的烷烃是气体，C_5～C_{16}的正烷烃是液体，C_{17}以上的烷烃是固体。

二、沸点

正烷烃的沸点随着分子量的增加而升高。在烷烃同系列中，相邻两个烷烃虽然都是相差一个 CH_2，但它们的沸点差值并不相等。低级烷烃的沸点差值较大，随着分子量的增加，差值逐渐减少。例如甲烷与乙烷沸点相差 75.37℃，而十六烷与十七烷沸点则只相差 14.8℃。因为在低级烷烃中，增加一个 CH_2 时整个分子量的百分数增加得较大，而高级烷烃则增加较小。由此可见，虽然同样是增加一个 CH_2，但对整个分子的影响却不相同，对低级烷烃影响较大，对高级烷烃的影响则较小。这种影响反映在它们的沸点变化上。如图 2-13 所示。

烷烃各同分异构体的沸点也有所不同。一般地说直链烷烃沸点最高，支链愈多沸点愈低。

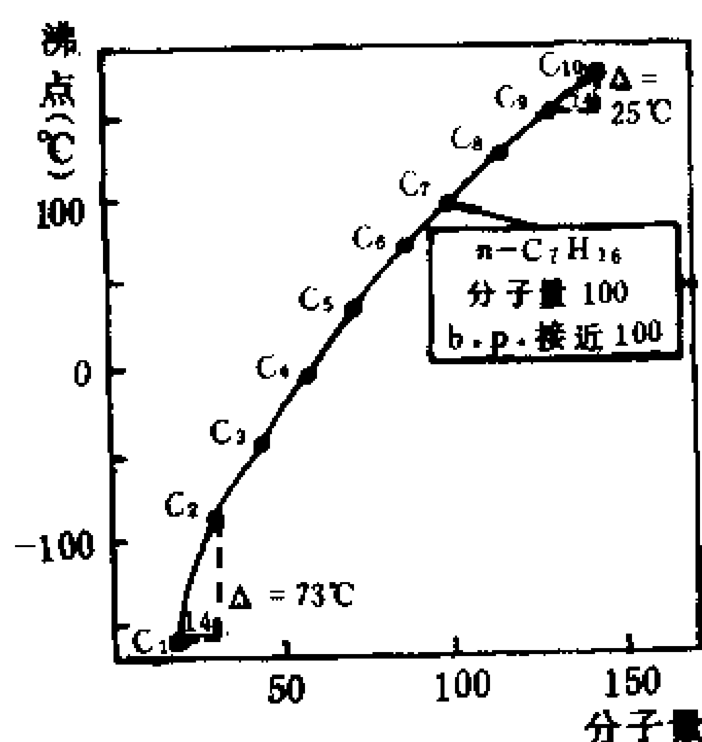


图 2-13　正烷烃沸点

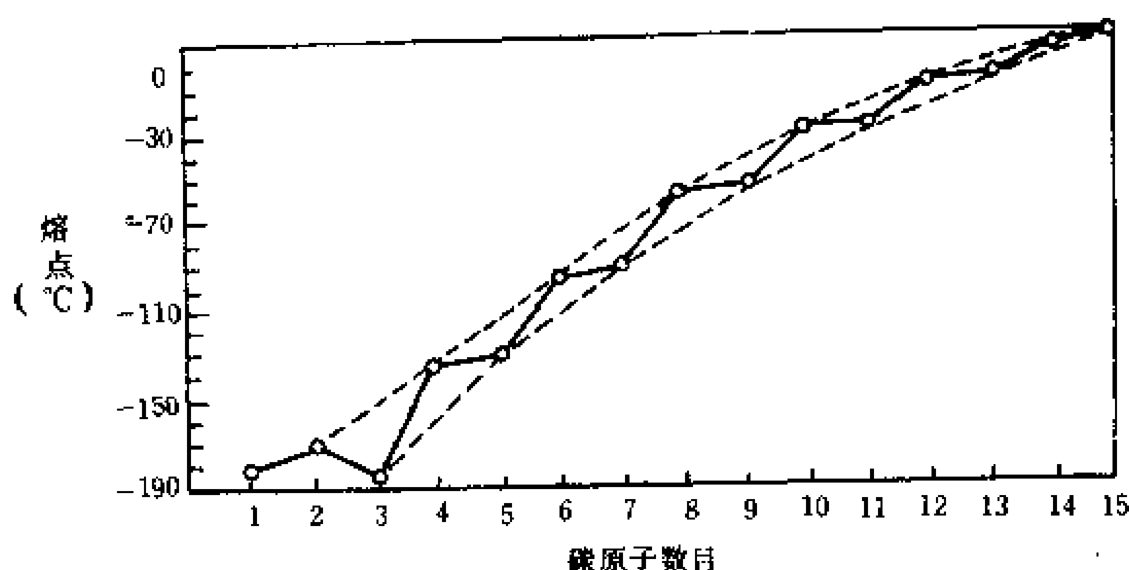


图 2-14　直链烷烃的熔点与分子中碳原子数的关系

例如：

	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	$C(CH_3)_4$
名称	正戊烷	异戊烷	新戊烷
沸点	36.1℃	27.9℃	9.5℃

含支链的烷烃分子由于支链的阻碍，分子间的距离较远，色散力也就较小，所以支链烷烃的沸点低于它的直链异构体，且支链愈多沸点也愈低。

三、熔点

除丙烷外，正烷烃的熔点总的趋势亦是随分子量增大而增高，但由奇数碳的烃分子中增加一个 CH_2 引起的熔点增高值和偶数碳的烃分子中增加一个 CH_2 引起的增高值相差很悬殊，前者高得多。例如，由丙烷到丁烷和由己烷到庚烷，熔点增高值分别为 8.63℃和 4.39℃。这种有规律的熔点变化直到二十四烷为止。这样就构成两条熔点曲线，偶数的在上，奇数的在下。见图 2-14。因为在分子晶体中，分子结构的对称性越高，则晶格中分子间排列越紧密，分子间作用力就越大，熔点也就越高，就含奇数和偶数碳原子的两种烷烃分子来说，后者的对称性比前者的高，所以含偶数碳原子的正烷烃较相邻含奇数碳原子的熔点高。

四、密度

烷烃是所有各类有机化合物中相对密度最小的一类化合物，所有烷烃相对密度都小于 1，因此它们都漂浮在水面上。所有直链烷烃的密度随着分子量的增加而增大，最后趋近于最大值 0.78。碳链分支使密度降低。

五、溶解度

根据"相似相溶"的经验规律，烷烃为非极性化合物，所以它们都不溶于水，能溶于某些有机溶剂。烷烃的最好溶剂是苯、CCl_4、氯仿及其它烷烃。

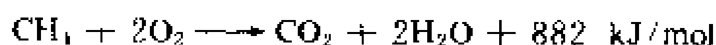
2-5 烷烃的化学性质

烷烃很不活泼，一般与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂及金属钠等都不起反应，或者反应速度极其缓慢。所以在有机反应中常用烷烃作溶剂。烷烃性质之所以这样稳定，主要与它的分子结构有关。在烷烃分子中各原子之间都是以 σ 键相连，σ 键是比较牢固的共价键，且分子都无极性($\mu=0$)，所以烷烃的性质稳定，在一般情况下不与试剂起作用。然而烷烃的稳定性也是相对的，在适当温度、压力和催化剂存在的条件下，也可与一些试剂起反应。其主要反应如下。

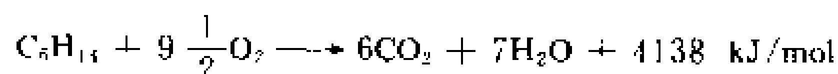
一、氧化和燃烧

1. 燃烧——完全氧化

烷烃在高温和足够的空气中燃烧，则完全氧化，生成 CO_2 和水，并放出大量的热能。石油产品如汽油、煤油、柴油等可作为燃料，其基本原理就是利用它们燃烧时能放出热能。燃烧反应历程属于游离基反应。例如：



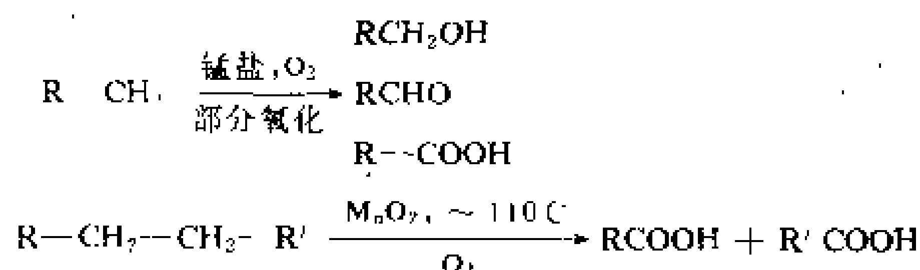
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 882\ kJ/mol$$



$$C_6H_{14} + 9\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 7H_2O + 4138\ kJ/mol$$

2. 部分氧化

烷烃在室温下，一般不与氧化剂、空气中氧起反应，但烷烃在催化剂存在和其着火点以下用空气氧化，可以生成醇、醛、酮和羧酸。这类反应在有机化工上具有一定的重要性。例如：用石蜡(C_{17}以上固态烃混合物，主要是 $C_{20}\sim C_{30}$)作原料，在 $KMnO_4 \cdot MnO_2$ 或脂肪酸锰的催化下，于 110～160℃高级烷烃部分被空气氧化制得 $C_{12}\sim C_{18}$的高级脂肪酸。它可代替动、植物油脂制肥皂和表面活性剂。



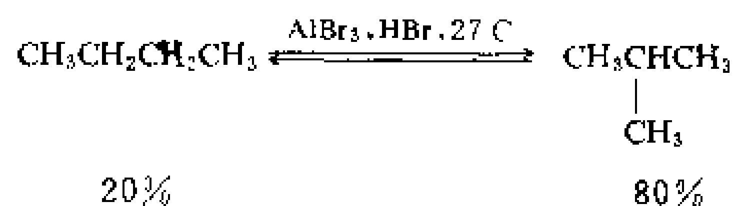
$$R-CH_3 \xrightarrow[\text{部分氧化}]{\text{锰盐},O_2} \begin{cases} RCH_2OH \\ RCHO \\ R-COOH \end{cases}$$

$$R-CH_2-CH_2-R' \xrightarrow[O_2]{MnO_2,\ \sim 110℃} RCOOH + R'COOH$$

二、异构与热裂

1. 异构化

从一个化合物转变为其异构体的反应称为异构化反应。例如正丁烷在 $AlBr_3$ 和 HBr 的存在下，于 27℃时发生异构化，生成异丁烷。

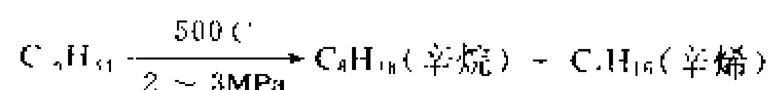


$$\underset{20\%}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \xrightleftharpoons{AlBr_3,HBr,27℃} \underset{80\%}{CH_3CH(CH_3)CH_3}$$

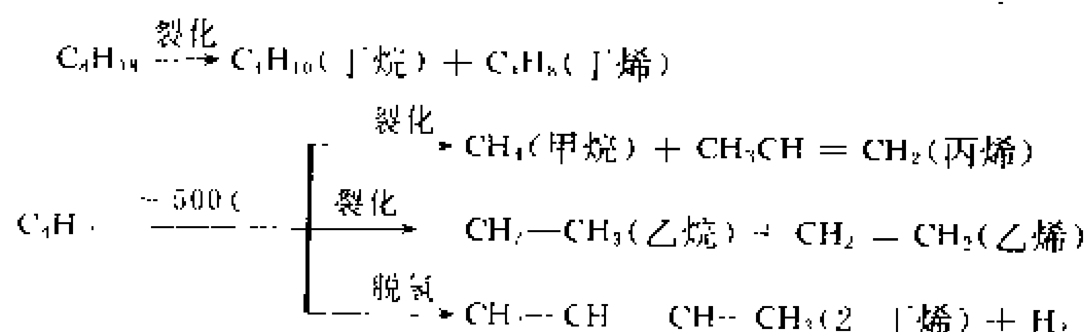
异构化在石油工业上具有重大意义，它可把石油中的辛烷值低的直链烷烃转变为辛烷值高的支链烷烃，以提高汽油的质量。

2. 热裂反应

凡在400～1000℃及无氧气存在下所发生的键断裂反应叫热裂反应。其反应很复杂，包括脱氢、碳化、碳链断裂等变化，属游离基反应历程。热裂温度不同其产物也不同。例如作为煤油组份之一的十六碳烷其热裂反应为：



它们还可以进一步热裂成更小分子：



裂化比脱氢容易进行，因为C－C单键的离解能为348 kJ·mol^{-1}，比C－H键的离解能416 kJ·mol^{-1}小。因此甲烷裂化需要更高的分解温度。



利用裂化反应可以提高汽油的产量和质量。一般由原油分馏所得到的直馏汽油只占原油的10～20%，且质量不好。炼油工业中常将占原油60%的高沸点的重质油（含碳原子多的烷烃）断裂成低沸点的轻质油（C_6～C_9），这就需要在催化剂存在下进行裂化，一般在450～500℃、常压下进行，称催化裂化。它除发生碳链断裂外，同时还伴有异构化、芳构化、环化等反应发生，生成带支链的烷烃、芳烃、环烷烃等。常用催化剂是硅酸铝。由催化裂化得到的汽油已占汽油总产量的80%，而且质量也比较好。

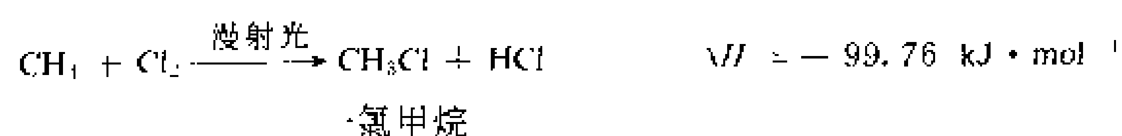
工业上为了获得更多的乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、乙炔等基本化工原料，必须把石油在更高的温度下（700℃以上）进行深度裂化，此种裂化在石油化工中称为裂解。裂化和裂解在有机化学中讲的是同一种反应，但在石油化工中有不同的意义。裂解的主要目的是为了得到低级的烯烃，而不是为了提高汽油的产量。

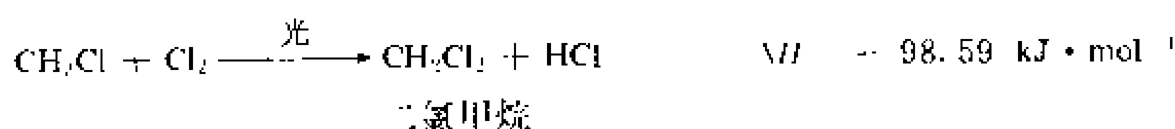
三、取代反应

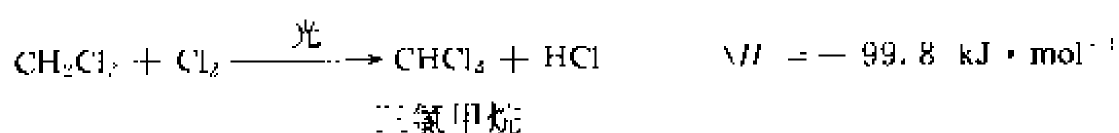
烷烃中的氢原子被其他元素的原子或官能团所替代的反应称取代反应。被卤素取代的反应称为卤代（或卤化）反应。烷烃与卤素在黑暗和室温中并不发生反应，但在强烈日光照射下则发生猛烈反应。例如甲烷和氯能发生剧烈反应，甚至引起爆炸。

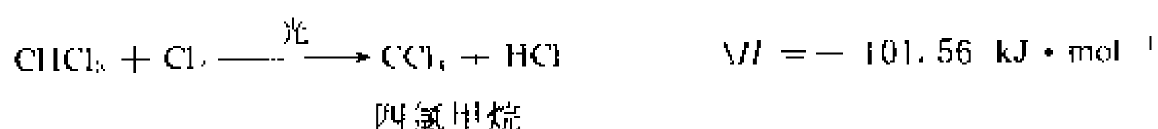


在漫射光、热或某些催化剂作用下，甲烷与氯反应是甲烷分子中的氢原子被氯原子取代，生成氯代甲烷和氯化氢，同时有热量放出。但反应并不停止在这一步，生成的CH_3Cl仍要继续和Cl_2作用，进一步取代其氢原子逐步生成二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷（又名四氯化碳）。

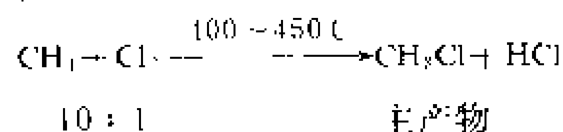








所得反应产物是一个混合物，可作溶剂使用。若控制条件（如用过量甲烷，反应温度一定）可以得到以一种氯甲烷为主的产物。例如：



若在400℃左右，甲烷：氯＝0.263：1时，则主要生成四氯化碳（CCl_4）。

2-6 游离基取代反应历程简介

实验证明上述卤代反应是按游离基历程进行的。反应历程又叫反应机理，是指化学反应所经"历"的过"程"的总称。了解反应历程，可以使我们认清反应的本质，深入掌握反应的规律，从而达到控制和利用反应的目的。

按照化学反应时共价键的断裂是均裂还是异裂，可以把有机反应主要分为两大类：

一、游离基反应

共价键断裂时，共用电子对均等地分配到成键的两个原子上，这种断裂方式叫均裂。所生成的具有孤电子的很活泼的原子或基团，称为游离基（亦称自由基）。这种通过游离基历程而引起的反应叫游离基反应。



二、离子型反应

共价键断裂时，共用电子对完全转移到生成的两部分之一上，形成了正、负离子，这种断裂方式叫异裂。以离子进行的有机反应叫离子型反应。



直接了解共价键的裂解方式很困难，一般可根据反应条件和反应特征加以判断，因为这两类反应往往在不同条件下进行。有机物的"离子型"反应一般均发生在极性分子之间，通过共价键的异裂形成"离子型"中间体（例如后面章节中将要遇到的正碳离子或负碳离子中间体）而完成的反应；但在高温或辐射能影响下进行的气相反应，或在非极性溶剂中在光或游离基催化（如过氧化物）下进行的液相反应，则大多数是游离基反应。例如烷烃的氧化、热裂和取代反应均属游离基反应历程。

甲烷的氯代，首先是氯分子吸收光子而均裂成具有单个电子的游离基——氯原子。



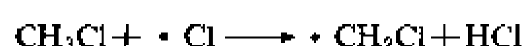
链引发阶段

氯原子很活泼，它与甲烷作用时，使甲烷分子中的一个 C—H 单键均裂，产生甲基游离基（$CH_3\cdot$）。甲基游离基也很活泼，它再与氯分子作用生成一氯甲烷和新的游离基 $Cl\cdot$。





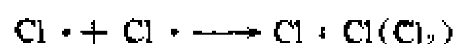
如此一环扣一环使链传递下去：





链增长阶段

直到游离基相互结合或与惰性质点结合而失去活性时，这个连锁反应就终止了。如：



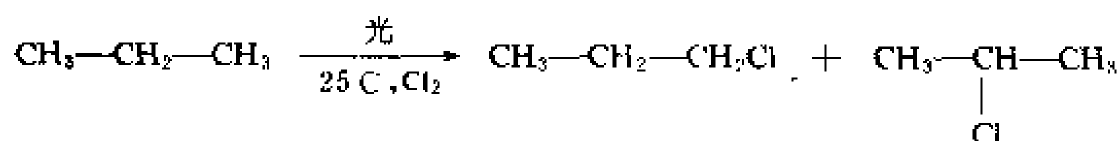




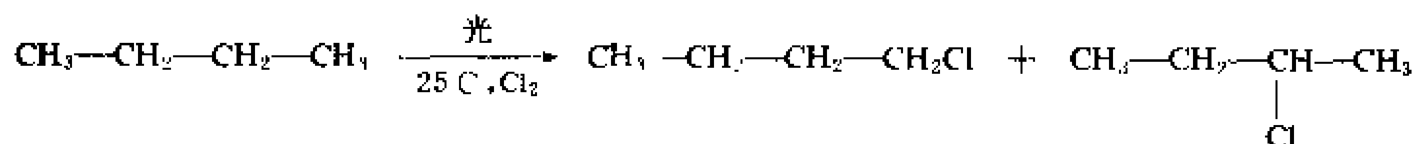
链终止阶段

游离基反应通常用链的引发、链的增长和链的终止三个阶段来表示。链引发指开始产生游离基过程；链增长阶段的特点是老的游离基消失，新的游离基产生；链终止阶段只有游离基的消耗，不产生新的游离基，使连锁反应不能继续进行。

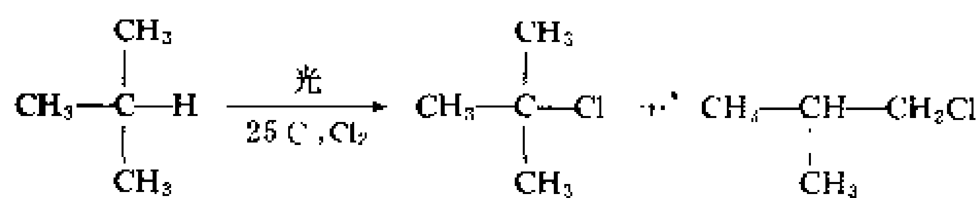
乙烷分子中六个氢原子所处地位相同，故乙烷只有一个氯化物。碳链较长的烷烃进行氯化时，反应可以在分子中不同的碳原子上进行，得到不同的氯代烃。例如：



1-氯丙烷（43%）　2-氯丙烷（57%）



1-氯丁烷（28%）　2-氯丁烷（72%）



异丁烷　叔丁基氯（36%）　异丁基氯（64%）

丙烷中有六个 1°氢，两个 2°氢，两者之比为 3：1，但是两种氢原子被氯原子取代后所生成的一氯代产物的比例却不是 3：1，几乎是 1：1，这种情况表明：其分子中伯氢和仲氢原子被氯取代的反应活性是不同的。设伯氢反应活性为 1，仲氢反应活性为 x，则可以由氯代物的数量比来求得 x 的值，$6/2x=43/57$，$x\approx4$，仲氢活性为伯氢的四倍。丁烷中的情况也是这样。在异丁烷中伯氢原子有九个，叔氢原子只有一个，两者之比为 9：1，但其一氯代产物之比却为 64：36，显然叔氢活性要比伯氢大得多。设 x 为叔氢相对活性，$9/x=64/36$，$x\approx5$，叔氢的活泼性为伯氢的五倍。由此可知烷烃中氢原子反应活泼性顺序为：叔氢＞仲氢＞伯氢。这种情况也可用键的离解能不同来说明。

		键离解能（kJ/mol）
1°伯氢	$CH_3—H$	435
1°伯氢	$CH_3CH_2CH_2—H$	412
2°仲氢	$(CH_3)_2CH—H$	395
3°叔氢	$(CH_3)_3C—H$	382

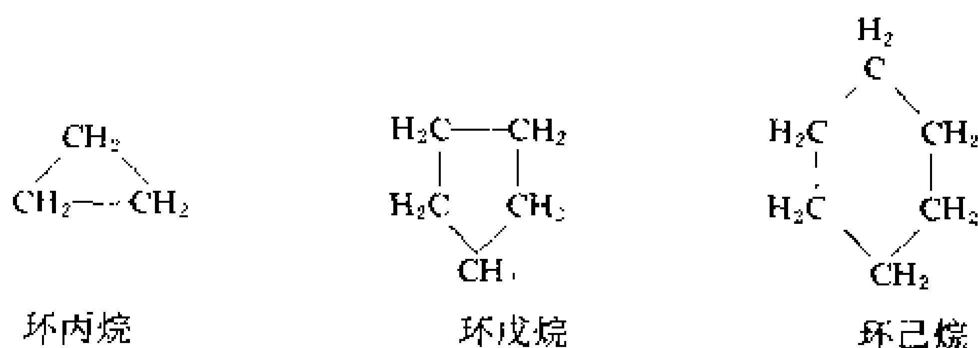
3°氢的离解能最小，故反应中这个键最容易断裂，所以叔氢活泼性最高。这也可以从游离基的稳定性来认识。游离基的稳定性次序是：3°R・＞2°R・＞1°R・＞CH_3・（相对稳定性）。一般讲，越稳定的游离基，则越容易生成，其反应速度就越快。由于绝大多数的游离基只在反应发生的瞬息存在，寿命极短，故其稳定性只能说是相对稳定性。

2-7 环烷烃

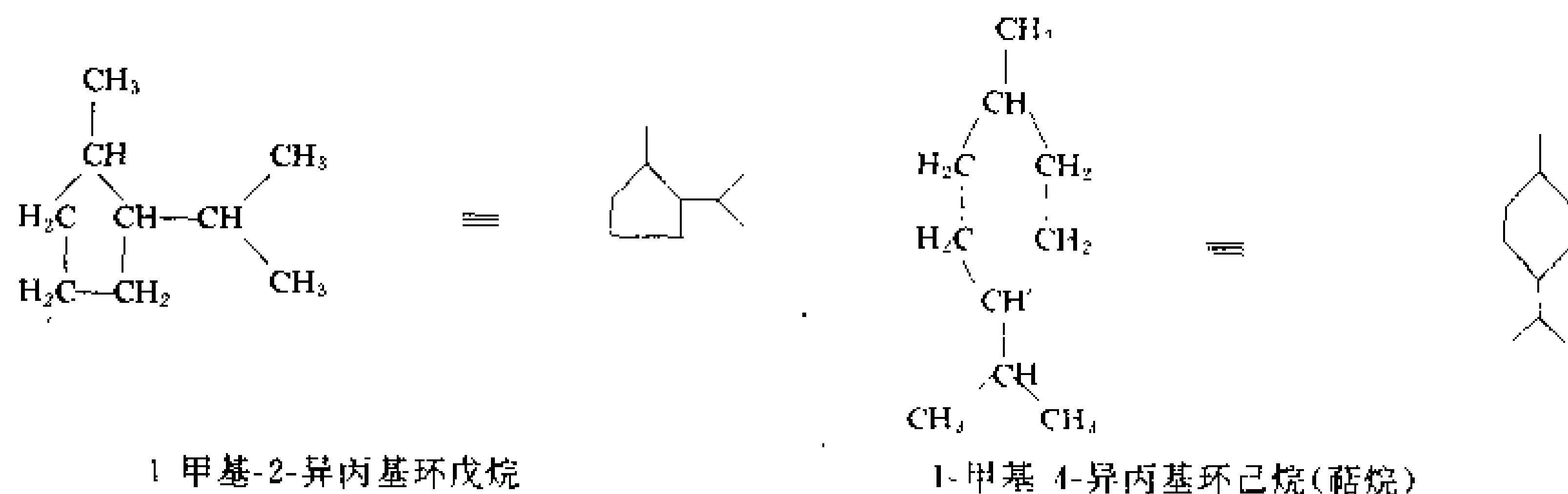
环烷烃是指由碳原子组成闭合环状的饱和烃，自然界广泛存在。例如石油中就含有环已烷、甲基环己烷、甲基环戊烷和二甲基环戊烷等。分子中只有一个碳环的环烷烃的通式为C_nH_{2n}，可看作是单烯烃的同分异构体。

一、环烷烃的命名

与烷烃相似，只在烷字前面加上一"环"字称为环某烷。例如：



环上有取代基时，表示环上取代基的位次要尽可能最小；有两个以上不同取代基时，把含碳最少取代基作为1位。



环烷烃结构式可写成简式。例如三角形(△)代表环丙烷，正方形(□)代表环丁烷，六角形(⬡)代表环已烷等等。

二、环烷烃的性质

环烷烃的熔点、沸点和密度都较含同数碳原子的脂肪烃为高。例如环已烷$(CH_2)_6$熔点为6.5℃、沸点为80.7℃，而正已烷(C_6H_{14})熔点为−93.5℃、沸点为69℃。常见环烷烃的物理常数见表2−4。

表 2-4　一些环烷烃的物理常数

化合物	沸点(℃)	熔点(℃)	相对密度(d_4^{20})
环丙烷	-33	-127	0.689
环丁烷	13	-80	0.689
环戊烷	49	-94	0.746
环己烷	81	6.5	0.778
环庚烷	118	-12	0.810
环辛烷	151	15	0.830

环烷烃的化学性质与开链烷烃相似，主要发生游离基取代反应：

$$\text{环丙烷} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \text{氯代环丙烷} + HCl\uparrow$$

$$\text{环戊烷} + Br_2 \xrightarrow{300℃} \text{溴代环戊烷} + HBr\uparrow$$

环烷烃中有些环性质非常特殊，简述如下。

1. 催化加氢

环丙烷、环丁烷是两个最小的环烷烃，分子中只有 C—C 单键和 C—H 单键，所以是饱和烃，在催化条件下可开环与氢加成生成烷烃，例如：

$$\text{环丙烷} \xrightarrow[80℃]{Ni,H_2} CH_3CH_2CH_3 \quad (\text{丙烷})$$

$$\text{环丁烷} \xrightarrow[180℃]{Ni,H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad (\text{丁烷})$$

$$\text{环戊烷} \xrightarrow[300℃]{Ni,H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (\text{戊烷})$$

由反应条件可看出，四员环比三员环稳定。五员以上环则不易与氢加成。

2. 与溴和溴化氢反应

在室温及暗处环丙烷就能同溴反应，开环生成 1,3-二溴丙烷。

$$\text{环丙烷} + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}—CH_2—\underset{Br}{CH_2}$$

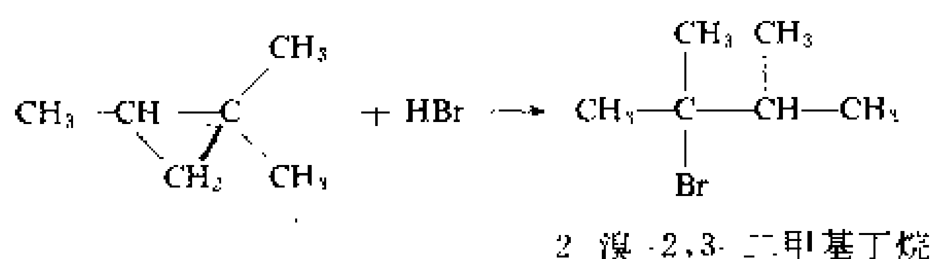
1,3-二溴丙烷

$$\text{环丙烷} + HBr \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2Br$$

1-溴丙烷

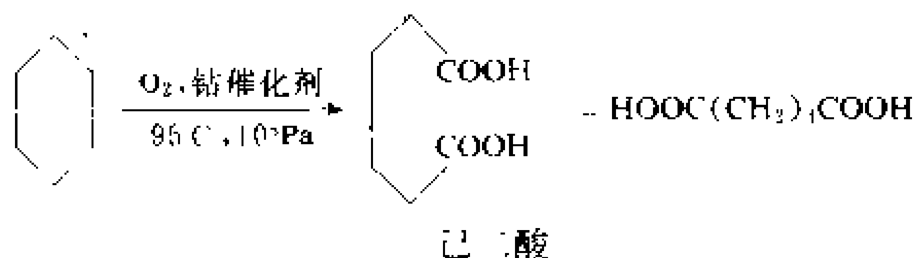
但环丁烷在常温下与 HX、X_2 不起反应。

环丙烷的烷基衍生物与卤化氢加成更易开环，开环的位置在连有最多氢原子和最少氢原子的碳原子之间，而且氢原子加到连氢较多的碳原子上，符合马氏规则。例如：

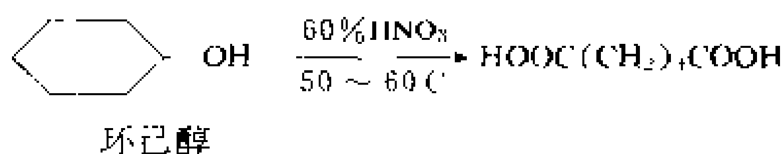


3. 氧化反应

环烷烃不易氧化，所以用 $KMnO_4$ 稀溶液可以鉴别环丙烷与烯烃，但用强氧化剂或催化剂使高碳环进行空气氧化，环发生破裂，生成二元羧酸。



己二酸是制造尼龙的原料，工业上是由环己醇氧化制取。



因此环丙烷(环丁烷)既是饱和烃，又象不饱和烯烃。

从环烷烃化学性质可以看出，环的稳定性与环的大小有关，三碳环最不稳定，四碳环比三碳环稍稳定些，五碳环较稳定，六碳及六碳以上的环都较稳定，如何理解这一事实呢？

环烷烃中的碳原子也是 sp^3 杂化状态，它们杂化轨道之间的夹角应为 109.5°，但三个原子连接成环必然要在一个平面上，因此在环丙烷分子中，C－C 间 sp^3 杂化轨道的重叠形成 σ 键的情况如图 2-15 所示。由图上看出，环丙烷中 C－C 间 sp^3 杂化电子云未达到最大程度的重叠(因不是沿键轴方向重叠)，所以 C—C 间的键就没有正常的 σ 键稳定。分子中 C—C—C 键角不小于 104°，H—C—H 键角为 114°。

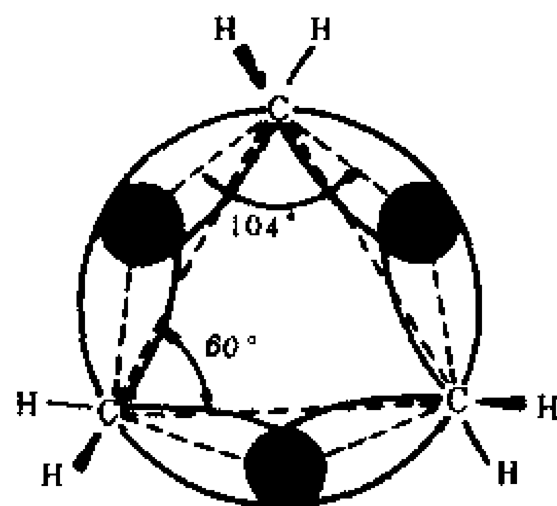


图 2-15　环丙烷 C—C σ 键形成示意图

由于环丙烷中 C—C 之间杂化轨道重叠程度较低，分子内存在着一种达到最大重叠的倾向，这种倾向就称为"张力"。它使体系内能增高，环丙烷与 H_2、X_2、HX 反应容易开环的道理即在于此。

环丁烷的情况与环丙烷相似，分子中也存在着"张力"，但比环丙烷的小，所以比环丙烷要稳定。随着成环碳原子数的增加，成环碳原子不在同一平面内，C—C 之间的杂化轨道可以保持正常键角和最大的重叠。 例如环己烷六个碳原子不在同一平面上， C—C—C 键角仍保持 109.5°，呈船式、椅式两种构象，其中椅式构象最稳定。从图 2-16 的透视式和纽曼投影式可以清楚看出，椅式 C—H 键处邻位交叉，非键合 1,5-碳原子上氢原子距为 250pm，为正常原子间距。而船式构象的透视式和纽曼投影式看出 C_5 与 C_6、C_2 与 C_3 之间为全重叠构象，船头 C_1 与船尾 C_4 各有一氢原子伸向环内而相距 183pm，超过正常的非键合原子间距，较拥挤，必然产生斥力。正是基于这些原因，虽然船式没角张力，但有扭转张力，比椅式构象能量高出 29.7 kJ/mol，所以常温下椅式占绝对优势，平均每千个环己烷分子中仅一个船式。环己烷的六个碳原子

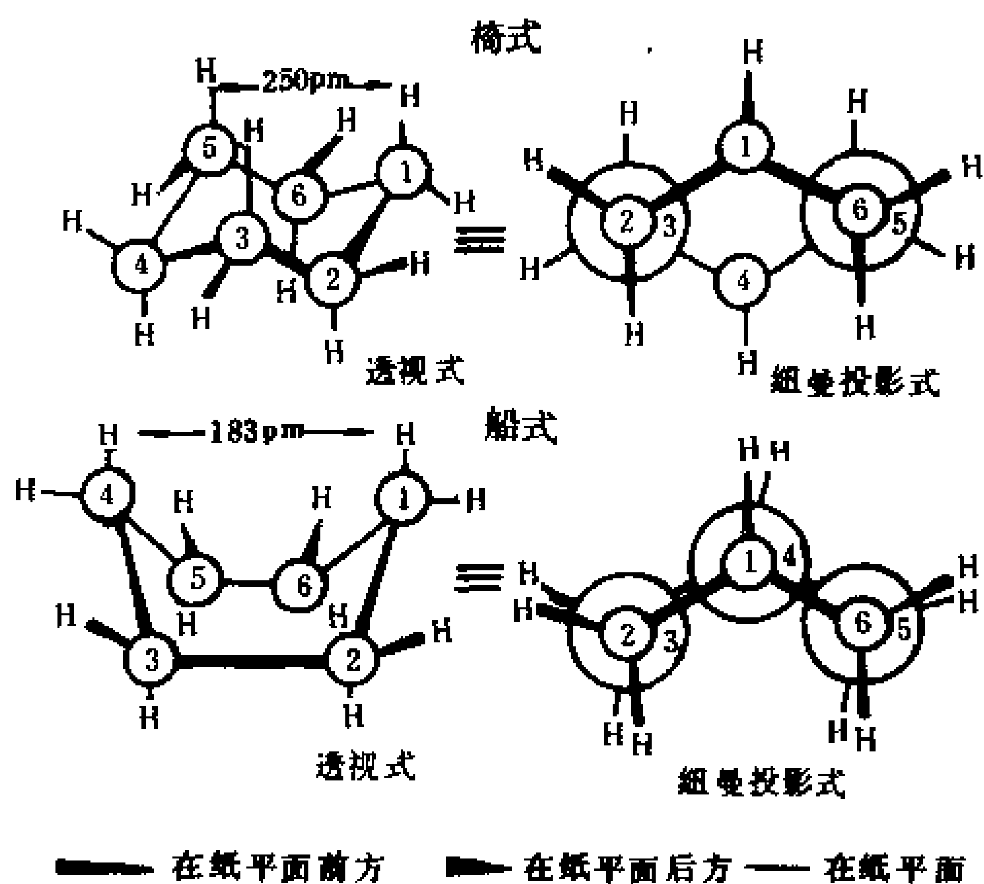


图 2-16 环己烷构象

在空间分布于两个平面上(图 2-17a)。C_1、C_3、C_5 在平面 P 上;C_2、C_4、C_6 在平面 P′ 上。平面 P 和

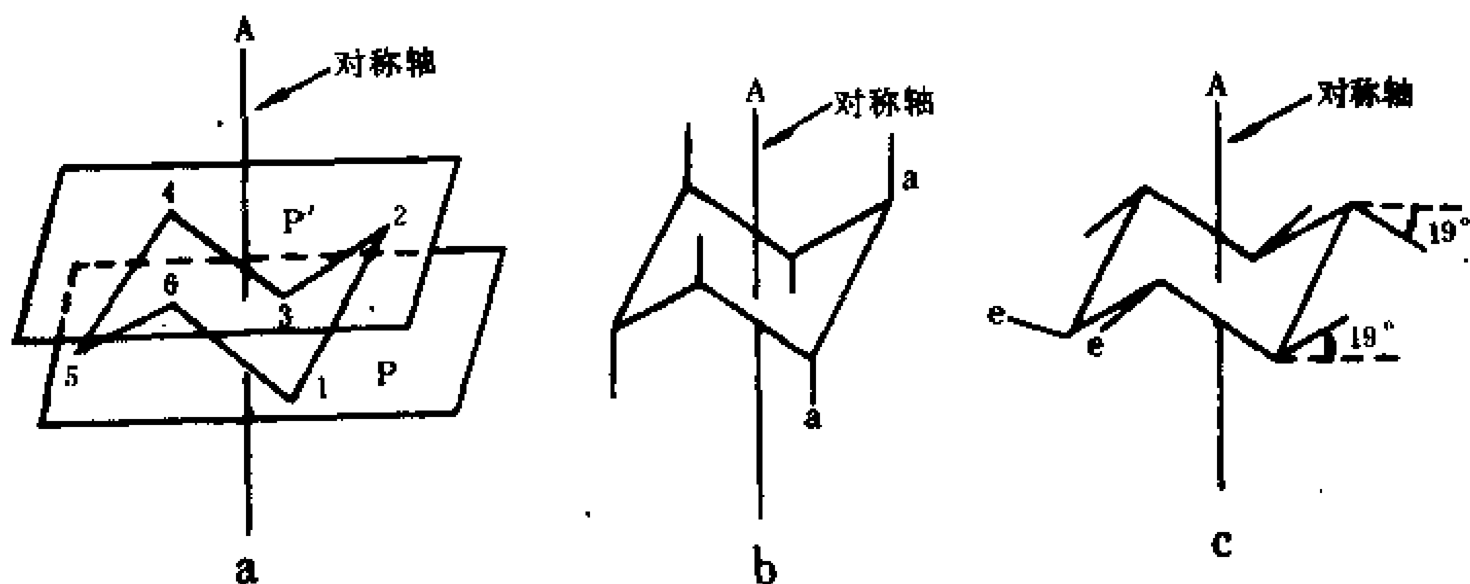


图 2-17 环己烷椅式构象中碳原子的空间分布及直立键和平伏键

P′ 平行。图中 A 线垂直于 P 平面,为椅式构象的对称轴。环己烷有 12 个 C—H键,其中六个与对称轴平行,叫做直立键或 a 键,另外六个与对称轴成 109.5°的倾斜角,叫做平伏键或 e 键。在六根 e 键中,其中三个向上斜伸、三个向下斜伸,分别与平面成 19°角。

环烷烃的稳定性还可以通过测定环烷烃的燃烧热来加以说明。燃烧热是指一摩尔分子燃烧成 CO_2 和水时放出的热量。它的大小反映分子内能的高低。表 2—5 列出了环烷烃分子中每个 CH_2 的平均燃烧热。

表 2－5　环烷烃的燃烧热/CH_2(ΔH,kJ/mol)

环烷烃	$\Delta H/CH_2$	与烷烃的差值
环丙烷	697.1	38.5
环丁烷	686.2	27.6
环戊烷	664.0	5.4
环己烷	658.6	0
环庚烷	662.3	3.8

燃烧热数据说明，小环不稳定，而五、六员环及大环比较稳定。烷烃分子中每个 CH_2 的燃烧热为 658.6 kJ/mol。由表 2－5 可见，环丙烷和环丁烷与烷烃燃烧热的差值最大，而环己烷却没有差别。

2-8　天然气和石油——烷烃的天然来源

一、天然气

天然气组成因产地不同变化很大。天然气分干气和湿气两类。干气成分主要是甲烷[占 86～99%(体积)]，湿气主要成分除甲烷(占 40～60%)外，还含有乙烷、丙烷、丁烷和戊、己烷等烷烃，尚含少量的 H_2S、N_2、He 等气体。常温时，干气加压不易液化，湿气加压可部分液化。天然气主要用途是：(1) 作为气体燃烧；(2) 天然气中甲烷可作生产氨、乙炔和炭黑等的原料；(3) 湿气中的乙烷、丙烷、丁烷是生产乙烯、丙烯等的原料。我国有丰富的天然气资源，四川、台湾、新疆、甘肃、东北、华北均有丰富的藏量。

二、石油

石油是烃类的复杂混合物。从地下开采出来的石油，一般为深褐色或暗绿色液体，叫做原油。原油的组成和质量因油田不同而有显著的差别(从表 2－6 中可看出)。此外在原油中还含有少量的氧、硫、氮等，占 6～7%，而碳占 83～87%，氢占 11～14%，可见石油主要成分为烃类。

表 2－6　各类石油的化学组成(%)

化学组成	烷烃基石油	环烷基石油	混合基石油	芳烃基石油
烷　烃	45～97	15～60	25～79	2～28
环烷烃	2～31	38～76	17～45	35～78
芳香烃	3～31	3～24	3～29	30～48

我国的玉门、四川、西北、大庆石油主要是烷烃基石油，含蜡量都较高，这是我国石油的特点之一。

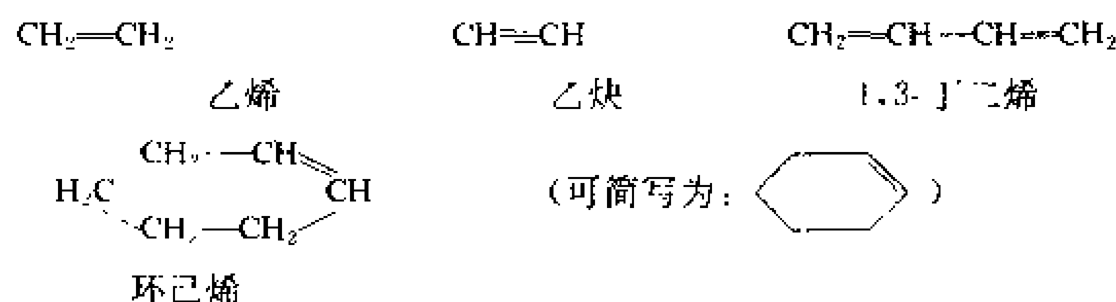
在炼油厂把原油按温度不同，分馏成九个馏分，如表 2－7 所列。

表 2—7　石油各馏分的组成和用途

状　态	名　称	主要成分	分馏温度(℃)	用　途
气　态	石油气	C_1～C_4	＜20	燃料，化工原料
液态	石油醚	C_5～C_6 C_6～C_7 C_7～C_8	20～60 60～90 90～120	溶剂 化工原料
	汽　油	C_5～C_{12}	40～200	溶剂，燃料
	煤　油	C_{11}～C_{16}	170～270	燃料，工业洗涤剂
	柴　油	C_{15}～C_{18}	250～400	柴油机燃料
	润滑油	C_{16}～C_{20}	＞300	润滑机器，防锈
固态	凡士林	C_{18}～C_{22}	350～370	防锈、药物软膏
	石　蜡	C_{25}～C_{34}	＞400	蜡烛，蜡纸
	沥　青	C_{30}～C_{40}	＞400	铺路，防腐和绝缘材料

第三章　不饱和烃

凡分子中所含氢原子比相应的烷烃少的开链烃或脂环烃都称为不饱和烃。它包括单烯烃（烯烃）、炔烃、多烯烃和环烯烃等。例如



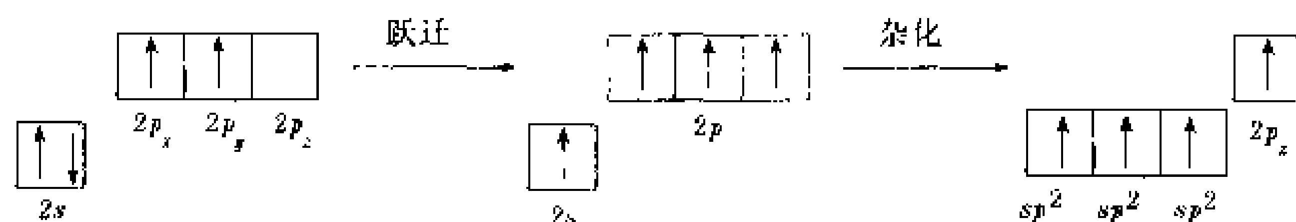
本章主要介绍前三种。

3-1　烯烃的结构

烯烃的结构特点是含有碳碳双键（ >C═C< ），许多事实说明 C═C 双键并不是两个单键的总和，如 C—C 单键键能为 348 kJ/mol，而 C═C 双键键能为 611 kJ/mol，小于两个 C—C 单键键能之和。若破坏双键中的一个价键只需 263 kJ/mol 的能量，因此双键中的两个价键不同，一个牢固，一个不牢固。

近代物理方法证明，H_2C═CH_2（乙烯）分子中所有的原子均分布在同一平面内，键角接近 120°（H—C—H 键角为 117.5°），所以乙烯碳原子的几何构型为平面三角型，乙烯分子中 C═C 双键键长为 134pm，C—H 单键键长为 107.9pm。

杂化轨道理论认为，乙烯中的碳原子成键时，原子轨道进行了 sp^2 杂化，即由一个 s 轨道和二个 p 轨道进行杂化，组成三个等同的 sp^2 杂化轨道（如下图）。



sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 杂化轨道相似，也是一头大一头小的葫芦形。每个 sp^2 杂化轨道具 $\frac{1}{3}s$ 成分和 $\frac{2}{3}p$ 成分。成键能力为 1.991（见图 3-1）。三个 sp^2 杂化轨道的对称轴对称地分布在碳原子周围，并处于同一平面内，互成 120°的夹角（见图 3-1 右）。所以 sp^2 杂化又称平面三角形杂化。此外还剩下一个未参与杂化的 $2p_z$ 轨道，其对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道所在的平面。因此乙烯的碳原子四个价电子中有三个是 sp^2 杂化电子，一个是未杂化的 p 电子。在形成乙烯分子时，两个碳原子彼此各以一个 sp^2 轨道重叠形成一个 sp^2-sp^2 型 C—C σ 键，又各以两个 sp^2

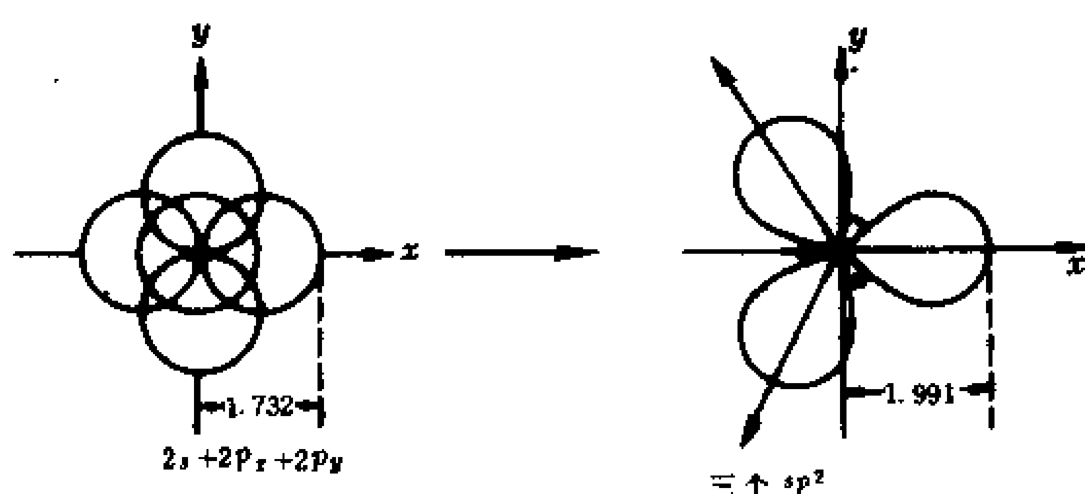


图 3-1 sp^2 杂化轨道的形成及其成键能力示意图

杂化轨道分别和两个氢原子的 1s 轨道重叠，形成四个 sp^2-s 型 C—H σ 键，这样形成的五个 σ 键都在同一平面上，键角平均为 120°(图 3-2)。两个碳原子还各剩下一个 p 轨道，它们的对称轴

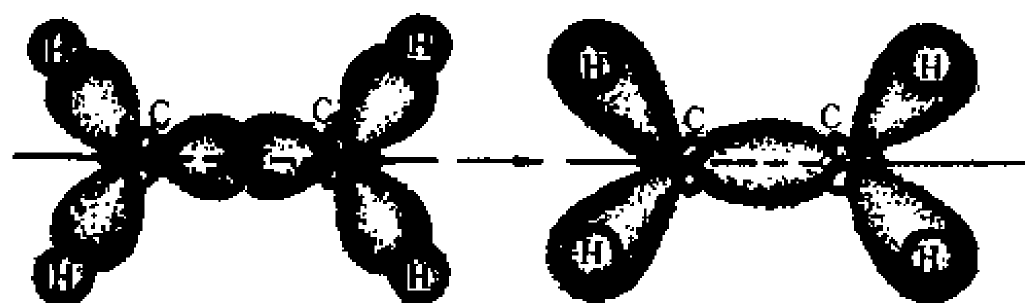


图 3-2 乙烯分子中 σ 键的形成

都垂直于五个 σ 键所在的平面，且相互平行而从侧面重叠，便组成新的价键，称为 π(pi)键，构成 π 键的一对电子称为 π 电子(图 3-3)。

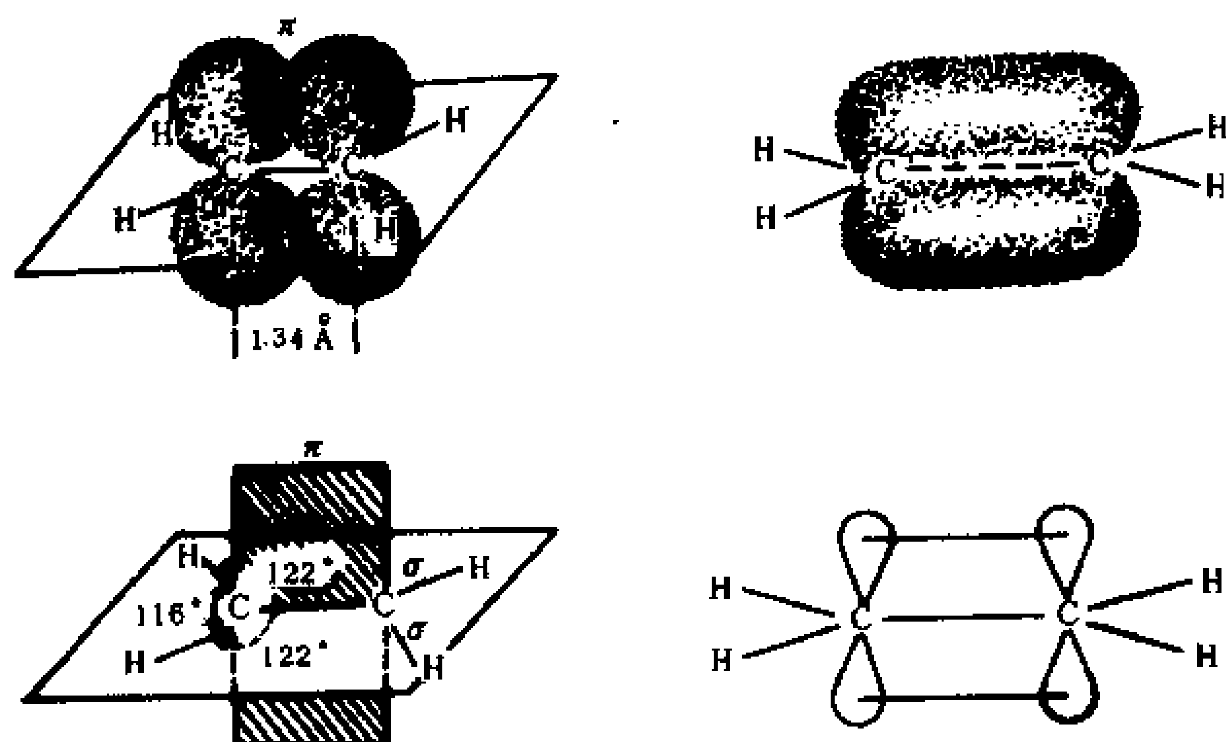


图 3-3 乙烯分子中的 π 键

由此可知，双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成。π 键价电子云重叠程度较小，因而没有 σ 键牢固，容易断裂。π 电子云也不象 σ 电子云那样集中在两个碳原子核的连线上，而是垂直并对称地分散在 σ 键所在平面的上下方(见图 3-3)，在两个碳原子核部分电子云密度为零，所以 π 电子云距离核较远，受核约束力小、电子流动性大，在受外界影响时，π 键易极化，烯烃的化学性质比烷烃活泼得多。此外，在碳碳原子间因 p 电子云的重叠而增大了价电子云密度，使核

间距离相应地缩短，因此双键的键长(134pm)比单键的键长(154pm)短。π 键中两个 p 电子云，只有当其相互平行时重叠程度最大。破坏这种平行关系，就会使 π 键削弱或破坏，所以双键联结的两个原子不能绕键轴自由旋转。

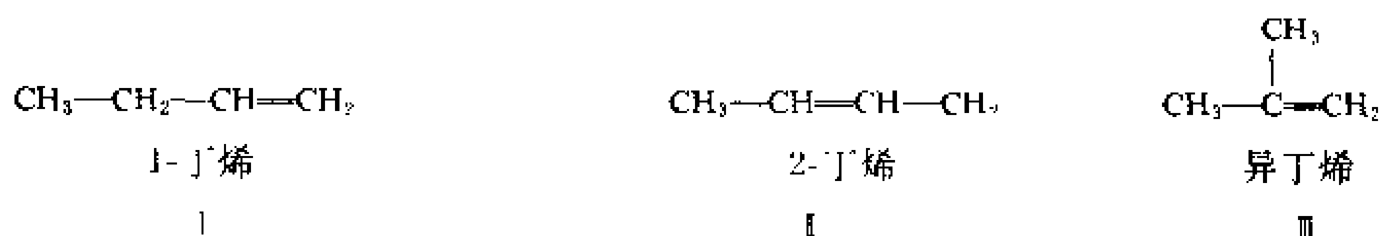
3-2 烯烃的同分异构和命名

单烯烃是指分子中仅含一个 C=C 双键的不饱和开链烃，简称烯烃。烯烃比相应的烷烃少两个氢原子(例如乙烷 C_2H_6 与乙烯 C_2H_4)，因此单烯烃的通式是 C_nH_{2n}。C=C 双键为烯烃的官能团。

一、烯烃的同分异构现象

与烷烃相似，烯烃也有同系列。相邻的两种同系物的分子式也相差一个 CH_2，即系差也是 CH_2。

与烷烃相似，至少含有四个碳原子的烯烃才有同分异构现象。不过异构现象较烷烃复杂得多，除了有碳链异构外，还有由于双键位置不同引起的位置异构，以及由于双键两侧的基团在空间排列方式不同引起的顺反异构，所以烯烃异构体的数目比起相应的烷烃多，而且结构更加复杂。例如，丁烷只有两个异构体，而丁烯(C_4H_8)却有四个同分异构体：

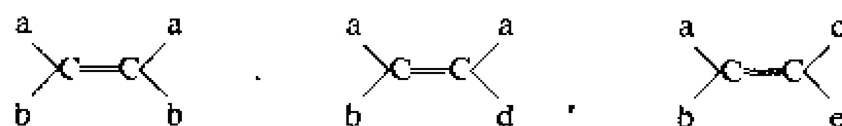


Ⅰ 与 Ⅲ 是碳链异构体，Ⅰ 与 Ⅱ 是双键位置异构体。而 2-丁烯又有顺反异构体。例如：



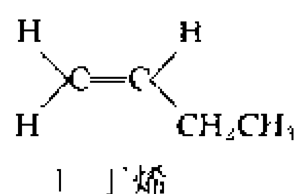
在顺-2-丁烯分子中，结合在双键两个碳原子上的两个氢原子处在同一侧，两个甲基也同在另一侧，这种结构称做顺式(cis)构型。若两个氢原子(或两个甲基)处在相反的一侧，如反-2-丁烯，则称为反式(trans)构型。这种由于双键两端碳原子连接的原子或基团在空间的排列不同，而形成的几何构型不同的现象叫做顺反异构现象。这样，丁烯共有四个同分异构体，即 1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯和异丁烯。顺反异构也叫几何异构，属于空间异构(或立体异构)的一种。

分子要产生几何异构现象，必须在结构上具备两个条件：首先，分子中必须有限制自由旋转的因素，如 C=C 双键；其次，与双键相连的每个碳原子，必须和两个不同的原子或基团相连。例如具有下列结构形式的物质都有几何异构现象：

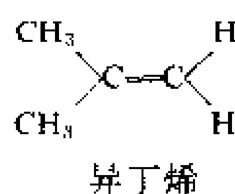


a、b、d、e 代表四个不同的原子或基团

如果组成双键的碳原子之一所连的两个基团是相同的，就没有几何异构现象，如异丁烯和 1-丁烯：



1 丁烯

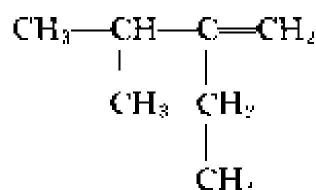


异丁烯

二、烯烃的命名法

1. 系统命名法

烯烃的系统命名原则和烷烃基本相同。所不同的是选择的主链必须是包含双键的最长碳链，并且编号由距离双键最近的一端开始，双键的位置也必须用数字注明，只写出构成双键的两个碳原子中位次较小的一个，放在母体烯烃名称之前。例如：



3 甲基-2 乙基 1 丁烯

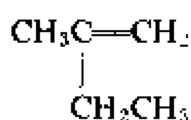
当烯烃去掉一个氢原子后剩下的基团称为烯基，如乙烯基是 CH_2═CH— ，丙烯基是 CH_3—CH═CH— ，至于 CH_2═CH—CH_2— 则称为烯丙基（又叫 2-丙烯基）。

2. 衍生命名法

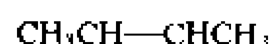
以乙烯为母体把其他基看作乙烯的烷基衍生物。例如：



乙基乙烯



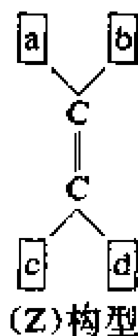
1,1-甲、乙基乙烯



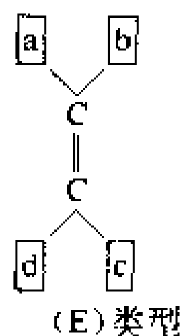
对称二甲基乙烯

3. Z、E 命名法

当 C═C 双键上连接四个不同基团时，顺反异构体的命名就难于适用了，需采用 Z、E 命名法。Z 是德文 Zusammen 的缩写，中文意思为"同一侧"；E 是德文 Entgegen 的缩写，中文意思为"相反"或"相对"。Z、E 命名法主要内容是：按直接连于双键碳原子上的原子的原子序数由大到小（若直接相连的第一个原子序数相同时，则看第二个、第三个…原子的原子序数）来决定该原子或基团的优先次序，凡两个较优先的基团处于双键同侧时用 Z 表示其构型；处于异侧时，用 E 表示其构型。



(Z)构型

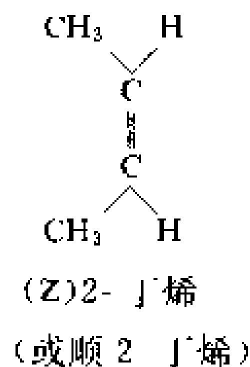


(E)类型

a 优先于 b

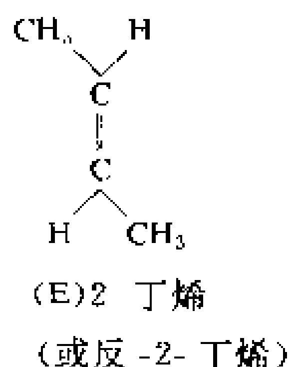
c 优先于 d

例（Ⅰ）



(Z)2-丁烯

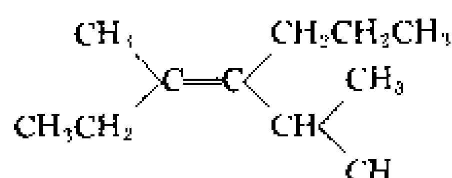
（或顺 2 丁烯）



(E)2 丁烯

（或反-2-丁烯）

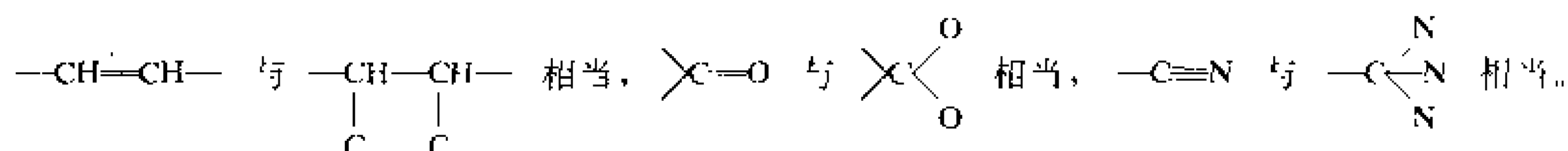
例(Ⅱ)



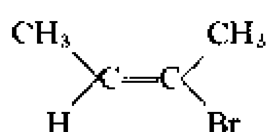
(Z) 3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

在例(Ⅰ)中$-CH_3$优先于$-H$；例(Ⅱ)中$-CH_2CH_3$优先于$-CH_3$，$-CH(CH_3)_2$(异丙基)优先于$-CH_2CH_2CH_3$。

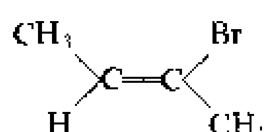
若取代基为不饱和基团时，应把双键和叁键原子看作是它以单键和多个原子相连接。例如：



应该注意，在一些几何异构体命名中，顺(cis)和(Z)常常代表同一构型，反(trans)和(E)也是如此，如例(Ⅰ)。但相矛盾的情况也是常有的，例如2-溴-2-丁烯的构型命名就相互矛盾。

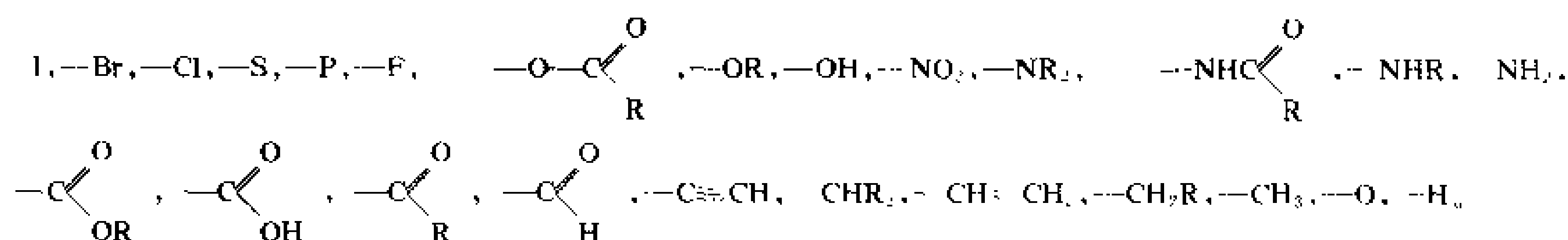


顺(cis)2-溴-2-丁烯
或(E)2-溴-2-丁烯



反(trans)2-溴-2-丁烯
或(Z)2-溴-2-丁烯

下面按原子序数大小列出一些常见的原子或基团的次序：



3-3 烯烃的性质

一、物理性质

在常温下，乙烯、丙烯、丁烯是无色气体。含C_5～C_{18}的烯烃为液体，C_{19}以上烯烃为固体。它们极易燃烧，燃烧时伴有明亮的火焰。乙烯的爆炸极限为2.75～28.6%；丙烯的爆炸极限为2～11.1%，高浓度丙烯有麻醉性。它们的沸点、熔点和密度都随分子量的增加而升高，烯烃比水轻，密度较相应的烷烃略高。由于烯烃中双键的π电子云容易极化，所以烯烃比相应的烷烃具有较高的折射率。通过测定折射率可以推断分子的不饱和状况。烯烃和烷烃一样极难溶于水，而易溶于有机溶剂。在顺反异构体中，反式异构体的熔点比顺式高，这是由于反式异构体的分子对称性较高，在晶体中能更紧密排列。沸点则是反式比顺式低。烯烃的物理常数见表3－1。

表 3－1　烯烃的物理常数

状态	名称	结构式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	折射率(n_D^{20})
气态	乙烯	$CH_2{=}CH_2$	－169.5	－103.7	0.570 *	1.363
	丙烯	$CH_3{-}CH{=}CH_2$	－185.2	－47.7	0.610 *	1.357
	1-丁烯	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	－130	－6.4	0.625 *	1.396
	顺-2-丁烯	(Z) $\frac{CH_3}{H}{>}C{=}C{<}\frac{CH_3}{H}$	－138.9	＋3.5	0.621 *	1.393
	反-2-丁烯	(E) $\frac{CH_3}{H}{>}C{=}C{<}\frac{H}{CH_3}$	－105.5	＋0.9	0.604 *	1.385
	异丁烯	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	－140.7	－6.6	0.627 *	1.393
液态	1-戊烯	$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$	－165.2	＋30.1	0.641	1.372
	1-己烯	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2$	－139.8	63.5	0.673	1.381
	1-庚烯	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2$	－119	93.6	0.697	1.3998
	1-辛烯	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2$	－104	122	0.716	1.40877
	1-壬烯	$CH_3(CH_2)_6CH{=}CH_2$	‥	146	0.730	…
	1-癸烯	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH_2$	－87	172	0.742	1.4215

* 在沸点下测的相对密度值。

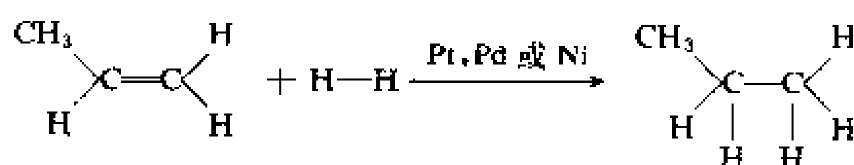
二、化学性质

双键是反映烯烃化学性质特征的官能团，它很活泼，容易起加成、氧化、聚合反应，其中加成反应为烯烃的典型反应。

1. *加成反应*

烯烃进行加成反应的结果是 π 键断开，形成两个新的 σ 键，从而生成饱和化合物。在下述加成反应中，除加氢外，其余基本上均按“离子型”历程进行的亲电加成。

（1）**催化加氢**　　氢化反应为还原反应的一种形式。在常温常压下，烯烃与氢混合不起反应，甚至在高温下反应也很慢。但在适当催化剂存在下，与氢反应生成烷烃称为催化氢化，常用催化剂有 Pt、Pd、Ni 等金属。

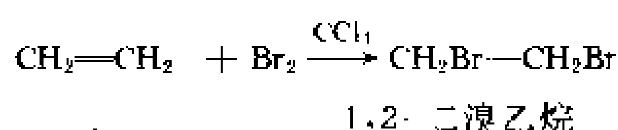


上类反应是定量进行的，所以可根据氢气的吸收量，来分析试样中烯烃的含量或测定烯烃分子中双键的数目。大部分催化加氢都是顺式加成，即新的 C－H σ 键都处于双键的同一侧。这一事实也说明加氢反应是在催化剂表面上进行的。

催化加氢很重要。石油裂化制得的汽油中常含少量烯烃，烯烃易聚合、氧化从而使油发黑，变质。进行加氢后可使其转变为烷烃，提高汽油的化学稳定性。再如将含不饱和双键的液态油脂氢化成饱和的固态油脂，以提高油脂的利用价值。

（2）与卤素的加成　　烯烃与溴或氯很容易进行加成反应，将乙烯通入溴的四氯化碳溶

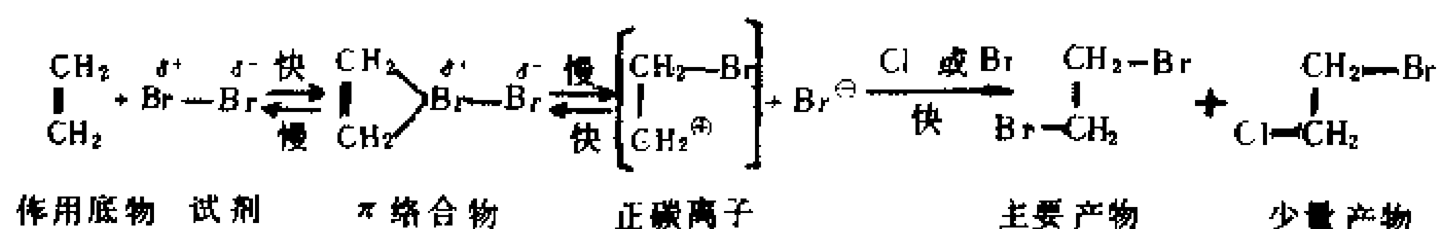
液中，生成无色1,2-二溴乙烷使溴的红棕色褪去。1,2-二溴乙烷可作油脂、蜡、树脂的溶剂、林木杀虫剂、水果各类薰蒸剂等。



烯烃也可使溴水褪色，所以溴水或溴的 CCl_4 溶液都是鉴别不饱和烃的常用试剂。例如汽油和煤油中是否含有不饱和烃，也可以用这个方法检验。

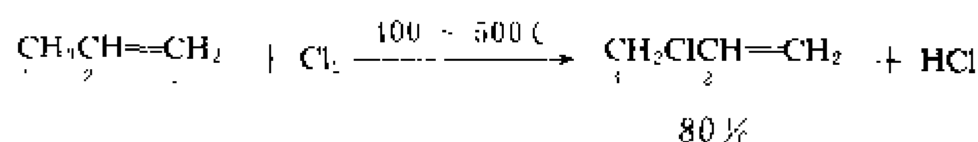
相同的烯烃和不同卤素进行加成反应时的相对速度为 $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 > I_2$。

溴与乙烯在 NaCl 溶液中进行加成反应时，产物中除有1,2-二溴乙烷外，还有1-氯-2-溴乙烷存在，这说明烯烃与溴的加成不是简单的溴分子分成两个溴原子，同时加到两个碳原子上，而是分步进行的，其历程是：首先 Br_2 在极性条件下形成 $Br^{\delta+}-Br^{\delta-}$，即两个溴原子之间的成键电子云发生偏移，使其中一个带部分负电荷（以 δ^- 表示），另一个则带部分正电荷（以 δ^+ 表示）。此时 $Br^{\delta+}$ 即表现出一定程度的缺电子性质，当它向 π 电子云接近时，π 电子云渗入到 $Br^{\delta+}$ 中去，形成不稳定的中间物，叫 π 络合物。随后，π 络合物逐渐形成正碳离子（可初步理解为带正电荷的三价碳离子），同时发生 Br—Br 键的完全断裂，一方面形成 C—Br 键，另一方面产生了 $Br^{\ominus}$ 离子。此时溶液中由于有 $Cl^{\ominus}$ 和 $Br^{\ominus}$ 两种负离子，正碳离子与之结合，在这种情况下形成加成产物必然会有1,2-二溴乙烷，也有少量的1-氯-2-溴乙烷。整个过程可表示如下：



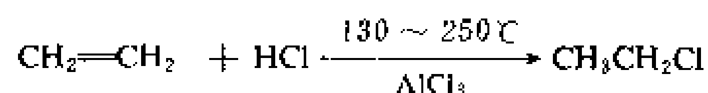
由于上述加成反应为溴正离子进攻在作用底物 π 电子云密度大的部位，使烯烃产生异裂，形成正碳离子，所以 $Br^{\oplus}$（即缺电子试剂）具亲电性质，称为亲电试剂。由亲电试剂进攻而引起的加成反应，称为亲电加成反应。下面所介绍的烯烃与 HX、HOX、H_2SO_4 等试剂的加成，均属于亲电加成反应历程。

在高温下，烯烃与氯气反应（温度高于350℃），此时加成产物少，而以取代产物为主，取代反应发生在双键旁的 α-碳原子上的 α-H（氢）原子被卤素（氯）取代，它属游离基历程。例如工业上采用丙烯制3-氯丙烯即用此法。

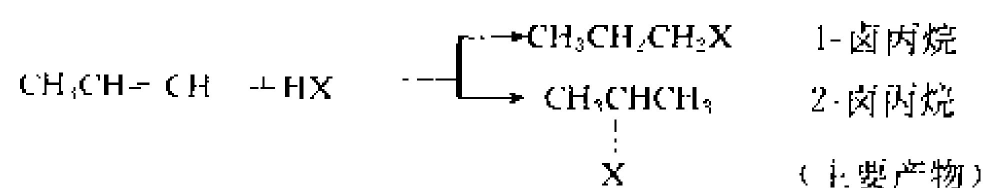


3-氯丙烯是制取甘油与环氧树脂的重要化工原料。

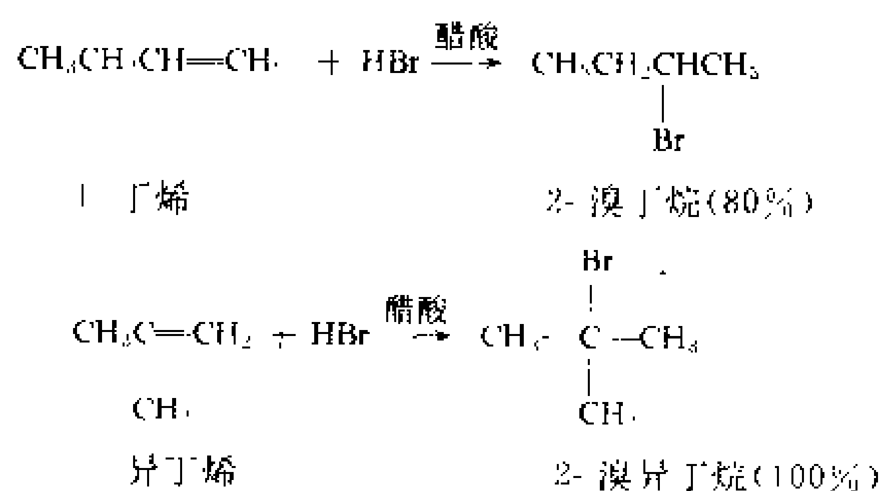
（3）与卤化氢的加成　　烯烃与卤化氢气体或浓的氢卤酸起加成反应生成卤代烷。HX 活泼性：HI>HBr>HCl。工业上制备氯代烷的方法之一是乙烯与氯化氢在 $AlCl_3$ 催化下通过加成反应实现的。



上述反应中乙烯为对称分子，不论卤原子（或 H 原子）加到哪个碳原子上，产物都是相同的。但丙烯与卤化氢进行加成时，情况就不同了，它与卤化氢（极性试剂）加成时，可能生成两种加成产物。



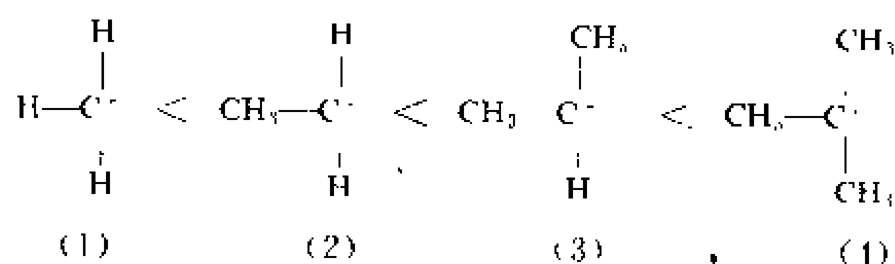
实验证明丙烯与卤化氢加成主要产物是2-卤丙烷。根据大量实验结果，归纳出一条规律，凡不对称烯烃与卤化氢等极性试剂进行加成时，试剂中带正电的部分总是加到含氢较多的双键碳原子上，试剂中带负电部分加到氢较少或不含氢的双键碳原子上。这个经验规律是1870年俄国马尔柯夫尼可夫总结出来的，称马尔柯夫尼可夫(Markovnikov)规则，简称马氏规则。利用马氏规则可以预测不对称烯烃的加成产物。例如：



从两个方面可以解释马氏规则：

(i) 从正碳离子稳定性解释：卤化氢与不对称烯烃的加成反应历程是离子型亲电加成，反应也是分两步进行的，首先生成正碳离子，它是决定整个反应速度的一步，在这一步中，生成的正碳离子愈稳定，反应愈容易进行。

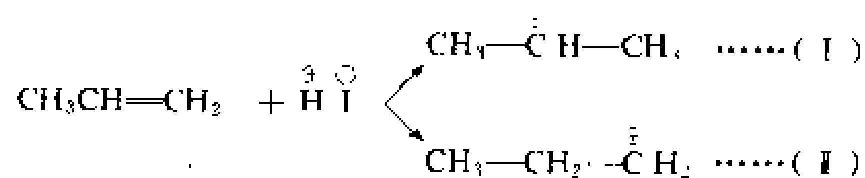
根据物理学上的规律，一个带电体系的稳定性决定于所带电荷的分布情况，电荷愈分散，体系愈稳定。正碳离子的稳定性也同样取决其中电荷的分布情况，以下面一系列正碳离子为例：



把正碳离子(1)中的氢依次换成甲基，就可得到正碳离子(2)、(3)和(4)。

实验证明，与氢原子比较，甲基是给(斥)电子的取代基(用符号→表示)。当甲基与带正电荷的中心碳原子相连接时，价电子对向中心碳原子方向移动，使中心碳原子上正电荷减少一部分，而甲基则相应地取得一部分正电荷，结果使正碳离子上的电荷分散，故其稳定性提高。与中心碳原子相连的甲基愈多，正碳离子电荷愈分散，其稳定性愈大。因此，上面一系列正碳离子的稳定性从左到右逐步增加。

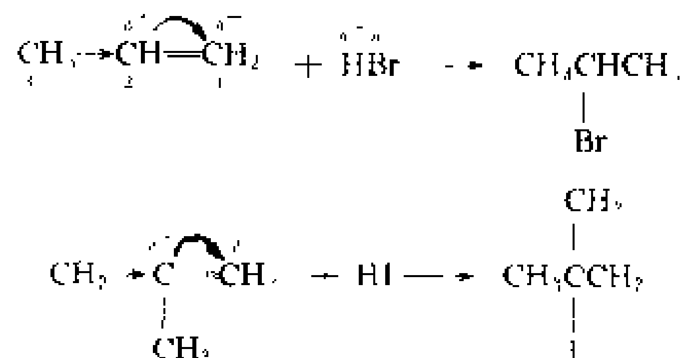
在丙烯与HI加成时，可能形成两种正碳离子。例如：



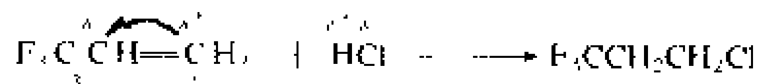
上面形成的正碳离子分别属于$2°C^{\oplus}$(Ⅰ)和$1°C^{\oplus}$(Ⅱ)，即异丙基正离子和丙基正离子。从正电

荷分散看，(Ⅰ)大于(Ⅱ)，所以(Ⅰ)稳定性大、生成速度快，产物多为2-碘丙烷($CH_3\underset{I}{C}HCH_3$)。它符合马氏规则。

(ii) 从诱导效应解释：由于甲基是给(斥)电子的取代基，当它与 C═C 双键相连时，能够使 π 电子发生偏移(用弯箭头表示)，使 C_1 上的电子云密度增大，而带部分负电荷(用 δ^- 表示)，C_2 上的电子云密度减小而带部分正电荷(用 δ^+ 表示)，即双键上的电子云发生了极化。这种由于受分子中电负性不同的原子或基团的影响，使整个分子中成键的电子云向着一个方向偏移，分子发生极化的效应，称为诱导效应。因此，不对称的烯烃与 HX 等极性试剂发生加成时，试剂带正电荷部分加成到双键两端带有部分负电荷的碳原子上。



烯烃发生亲电加成时，双键上电子云密度愈大，反应愈容易进行，所以，当双键一端碳原子上所连烷基(或其他给电子基团)增多时，就能增加加成反应的速度，相反，当双键碳原子上连有吸电子基团时，则降低加成反应的速度。例下列反应的产物不符合马氏规则，但可从诱导效应解释清楚。

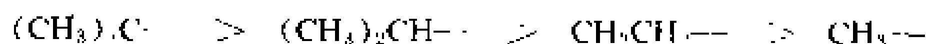


因 F 和 F_3C—都是吸电子的取代基，使 C_1 显部分正电性，C_2 显部分负电性，从而 $Cl^{\delta-}$ 加成到 C_1 上，$H^{\delta+}$ 加到 C_2 上形成 $F_3CCH_2CH_2Cl$ 产物。

各种烷基给(斥)电子的能力顺序为：

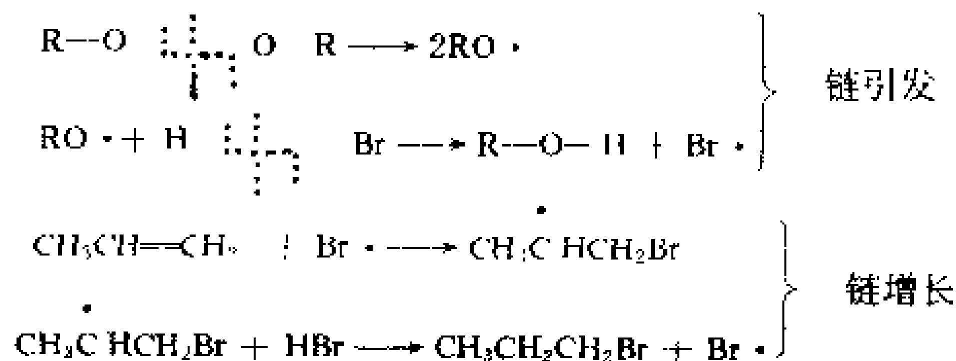
$$(CH_3)_3C- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2- > CH_3-$$

一般情况下，不对称烯烃与 HX 加成其取向服从马氏规则。但在光照射或有少量过氧化物存在下，不对称烯烃与 HBr 加成反应取向正好反马氏规则。如



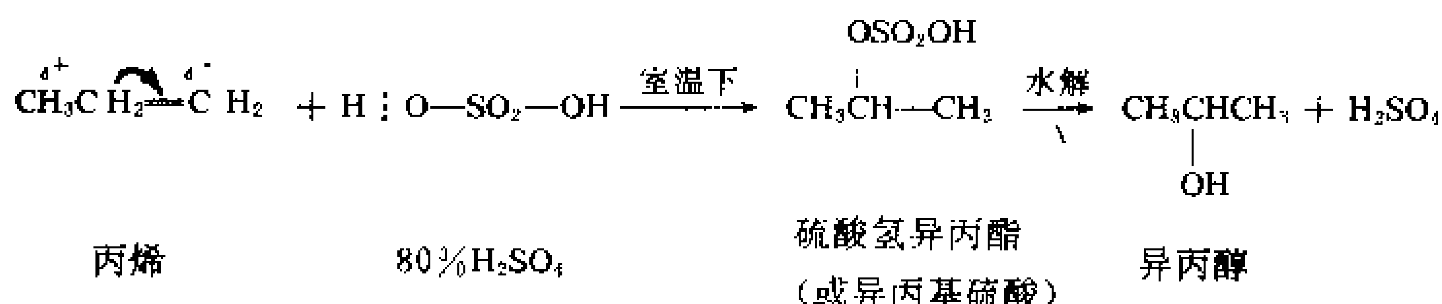
$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \begin{cases} \xrightarrow{\text{有光或过氧化物}} CH_3CH_2CH_2Br \\ \xrightarrow{\text{无光或无过氧化物}} CH_3\underset{Br}{C}HCH_3 \end{cases}$$

此称过氧化物效应。它的反应历程为游离基加成，而不是离子型的亲电加成。因为过氧化物很容易分解而产生游离基，这个游离基与 HBr 作用夺取氢原子而生成 Br· 游离基(溴原子)。Br 原子从双键端点进攻(空阻小)，使 π 键发生均裂，生成仲碳烷基游离基，比伯碳烷基游离基稳定。烷基游离基(R·)又可与 HBr 反应，生成新的 Br·…，例如：



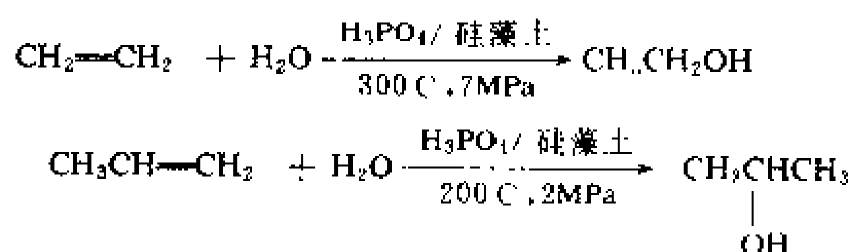
反应周而复始，直至两个游离基互相结合，使链反应终止，其反应方向刚好与马氏规则相反。但必须注意，过氧化物只对溴化氢有影响，它不影响氯化氢和 HI，因为过氧化物在一般条件下不能使氯化氢氧化成氯原子。对 HI 而言，虽能氧化成碘原子，可碘不活泼，马上又自相结合成碘分子，不易发生加成反应。

（4）与 H_2O 加成　　烯烃与水不易直接作用，但它很容易和硫酸加成，生成烷基硫酸氢酯经水解即得醇，称为烯烃的间接水合法。



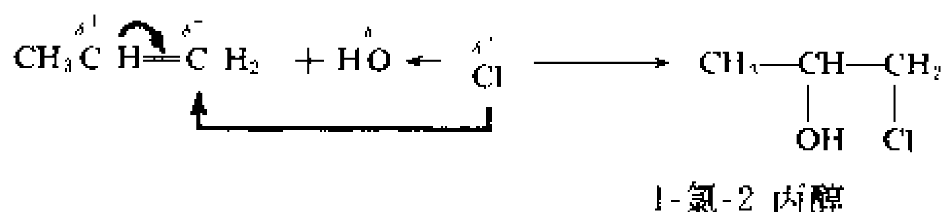
工业上利用这个反应，以相应的烯烃（石油裂化中低级烯烃）为原料生成乙醇、异丙醇、异丁醇和叔丁醇。

在催化剂（硫酸或磷酸）存在下，烯烃也可以直接加水变成醇。例如：



这也是工业上制备醇的方法，称为烯烃直接水合法。

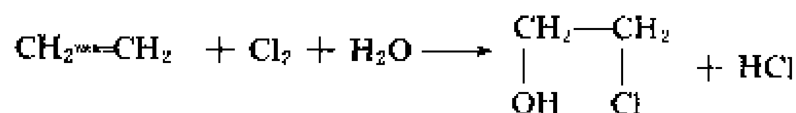
（5）与次卤酸的加成　　次卤酸为弱酸，它和烯烃加成与强酸不同。在次卤酸中由于氧原子电负性(3.5)大于氯(3.0)和溴(2.8)，故可使分子极化成 $H\overset{\delta^-}{O}\overset{\delta^+}{X}$，反应按马氏规则进行：



在实际生产中，常用氯和水代替次氯酸。



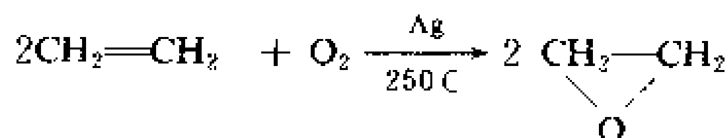
例如，将乙烯与氯通入水中，保持温度 70℃左右，就可生成氯乙醇。它为活泼的有机合成原料。



2. 氧化反应

碳碳双键的活泼性还表现为容易被氧化，随氧化剂和反应条件的不同，氧化产物也各异。氧化反应发生时首先是双键上 π 键打开，当反应条件强烈时 σ 键也可以断裂。有的氧化反应发生在 α-H 上。它们在鉴定烯烃分子结构和合成上均很有价值。

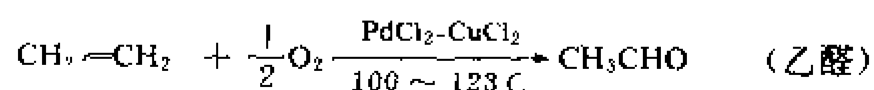
（1）空气氧化　　工业上用 Ag 或 Ag_2O 为催化剂，空气氧化乙烯生成环氧乙烷：



必须严格控制反应温度，如超过 300℃则双键中的 σ 键也会断裂，生成 CO_2 和水。

乙烯或丙烯在氯化钯催化下能被氧化，生成乙醛或丙酮，它们都为重要化工原料。

$$CH_3CH{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[120℃]{PdCl_2\text{-}CuCl_2} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \text{（丙酮）}$$



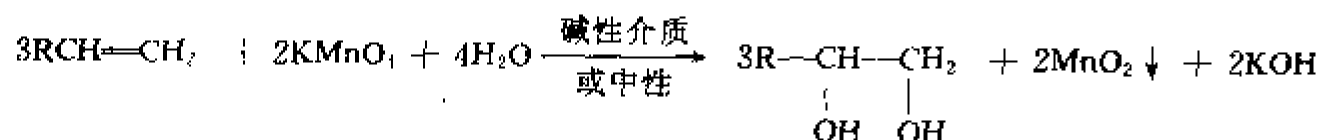
丙烯在氧化亚铜或磷钼酸铋催化、大于350℃条件下，氧化发生在 α-H 处。与活性官能团相连的碳原子叫 α-碳，而其上的 H 叫 α-H，它具有特殊的活泼性，在一定条件下可被取代，也可被氧化。例如：

$$CH_2{=}CHCH_3 + O_2 \xrightarrow[350℃,0.25MPa]{Cu_2O} \underset{\text{丙烯醛}}{CH_2{=}CH{-}CHO} + H_2O$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 + 1\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[400\sim500℃]{\text{磷钼酸铋/硅酸}} \underset{\text{丙烯腈}}{CH_2{=}CH{-}CN} + H_2O$$

后一反应称为氨氧化反应，目前已广泛用来制丙烯腈、甲基丙烯腈。它们是合成人造羊毛、有机玻璃的单体（由异丁烯氨氧化法可制得甲基丙烯腈）。

（2）高锰酸钾氧化　稀、冷的 $KMnO_4$ 碱性或中性溶液可氧化烯烃产生邻二醇，$KMnO_4$ 紫色褪去，出现褐色 MnO_2 沉淀。



在过量 $KMnO_4$ 或酸性 $KMnO_4$ 溶液中氧化烯烃，则反应迅速发生，不仅 π 键断开，σ 键也断裂。双键断裂时，由于双键碳原子连接烃基不同，氧化产物也不同。对氧化后得到的产物分析，可测定原烯烃分子结构。例如：

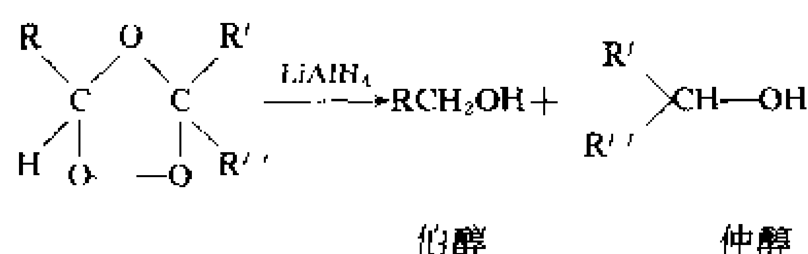
$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} \underset{\text{羧酸}}{R{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}O} + O{=}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{-}H \xrightarrow{[O]} CO_2 + H_2O$$

$$RCH{=}C\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix} \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} \underset{\text{羧酸}}{R{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}O} + \underset{\text{酮}}{O{=}C\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}}$$

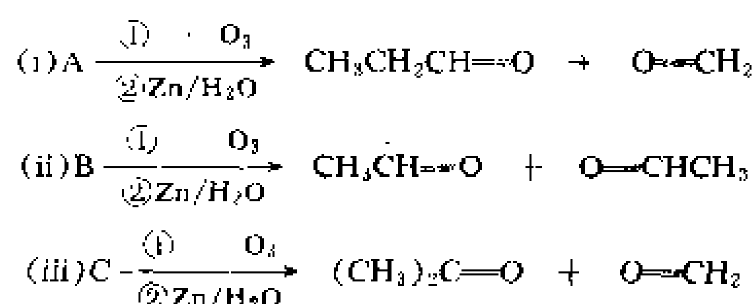
由上述反应可知，当双键碳为 $=CH_2$ 时，氧化后产物为 CO_2 和水；当双键碳为 $=CHR$ 时，氧化后产物为羧酸（RCOOH）；当双键碳为 $=CR'R''$ 时，氧化后产物为酮（$R'COR''$）。

（3）臭氧化　将含有臭氧（6～8%）的氧气通入液体烯烃或烯烃的非水溶液（一般为 CCl_4 溶液）中，在低温时，臭氧即迅速而定量地与烯烃作用，生成粘稠状的臭氧化物，此反应称为臭氧化反应。臭氧化合物具有爆炸性，反应过程中不必把它从溶液中分离出来，可以直接在水溶液中水解。在还原剂（Zn）作用下产生醛（酮）。在 $NaBH_4$ 或 $LiAlH_4$ 作用下产生醇，若有氧化剂（H_2O_2 等）存在，则水解产物为酮或羧酸。例如：

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \text{臭氧化物} \begin{cases} \xrightarrow{Zn/H_2O} \underset{\text{乙醛}}{CH_3\overset{H}{C}{=}O} + \underset{\text{甲醛}}{HCHO} \\ \xrightarrow{H_2O_2} \underset{\text{乙酸}}{CH_3COOH} + \underset{\text{甲酸}}{HCOOH} \end{cases}$$



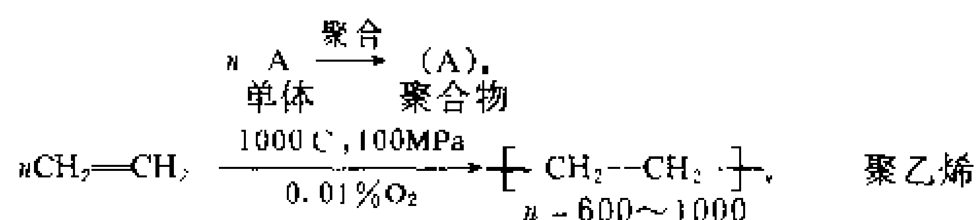
由此可知，根据烯烃分子中若有 $CH_2=$ 存在时，则可得甲醛；有 $RCH=$ 存在时，则得到醛；有 $R_2C=$ 存在时，则可得到酮，可以通过反应后生成的产物测定，而推测原来烯烃的结构。例如丁烯三种异构体经臭氧化，还原水解后，分别生成下列产物：



在(i)中产物为两种醛，说明原来烯中双键两端无支链，产物有甲醛，说明双键处在碳链末端。反应(ii)中仅产生一种乙醛，说明为对称烯烃，双键处正中。反应(iii)中产物有醛和酮，说明双键中一端有支链。由上推出 A 为 $CH_3CH_2CH=CH_2$ (1-丁烯)；B 为 $CH_3CH=CHCH_3$ (2-丁烯)；C 为 $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$ (异丁烯)。

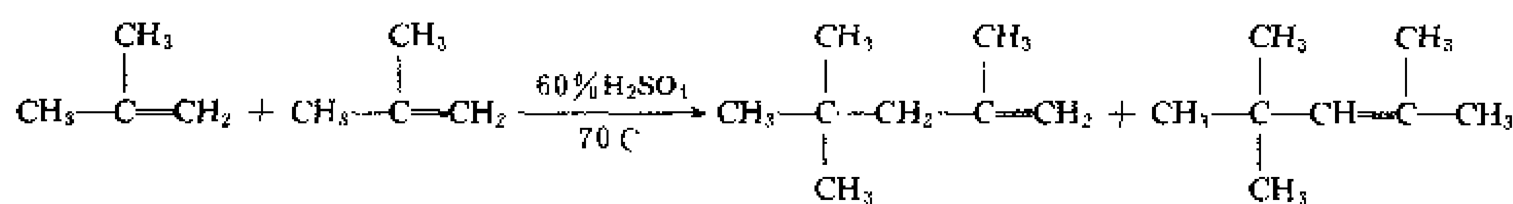
3. 聚合反应

烯烃在催化剂存在下，通过双键断裂可以自相加成，生成分子量较大的化合物(叫高分子化合物)。这种由低分子量的化合物相互作用而生成高分子量化合物的反应叫做聚合反应。聚合后所得的产物叫做聚合物。能起聚合反应的低分子量化合物叫做单体。由两个或多个单体进行聚合的产物分别叫二聚体、三聚体、高聚物。例如：



式中 n 叫聚合度。平均分子量 $= n \times$ 单体(或链节)分子量。

异丁烯在 60% H_2SO_4 催化下，于 70℃可发生两分子聚合生成二聚体：



将这二聚体催化加氢就得到异辛烷。它具有抗震性，可作为测定汽油抗震度的标准，或用作汽油的添加剂。

3-4 二烯烃

一、二烯烃的分类和命名

分子中含有两个 C=C 双键的烃称为双烯烃或叫二烯烃。开链二烯烃通式为 C_nH_{2n-2}

($n \geq 3$)。

1. 分类

在二烯烃中，根据两个 C═C 双键相对位置的不同，通常分为三类：

(1) 累积二烯烃　即两个双键累积在同一碳原子上的二烯烃。例如，丙二烯($CH_2═C═CH_2$)。

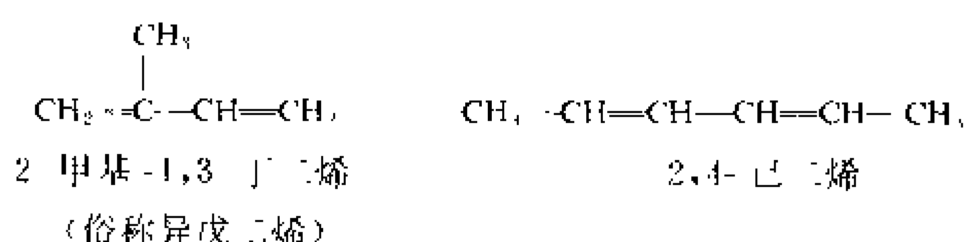
(2) 共轭二烯烃　两个双键被一个单键隔开的二烯烃。例如，1,3-丁二烯($CH_2═CH-CH═CH_2$)。

(3) 孤立二烯烃　两个双键被两个或两个以上的单键隔开的二烯烃。例如 1,4-戊二烯($CH_2═CH-CH_2-CH═CH_2$)。

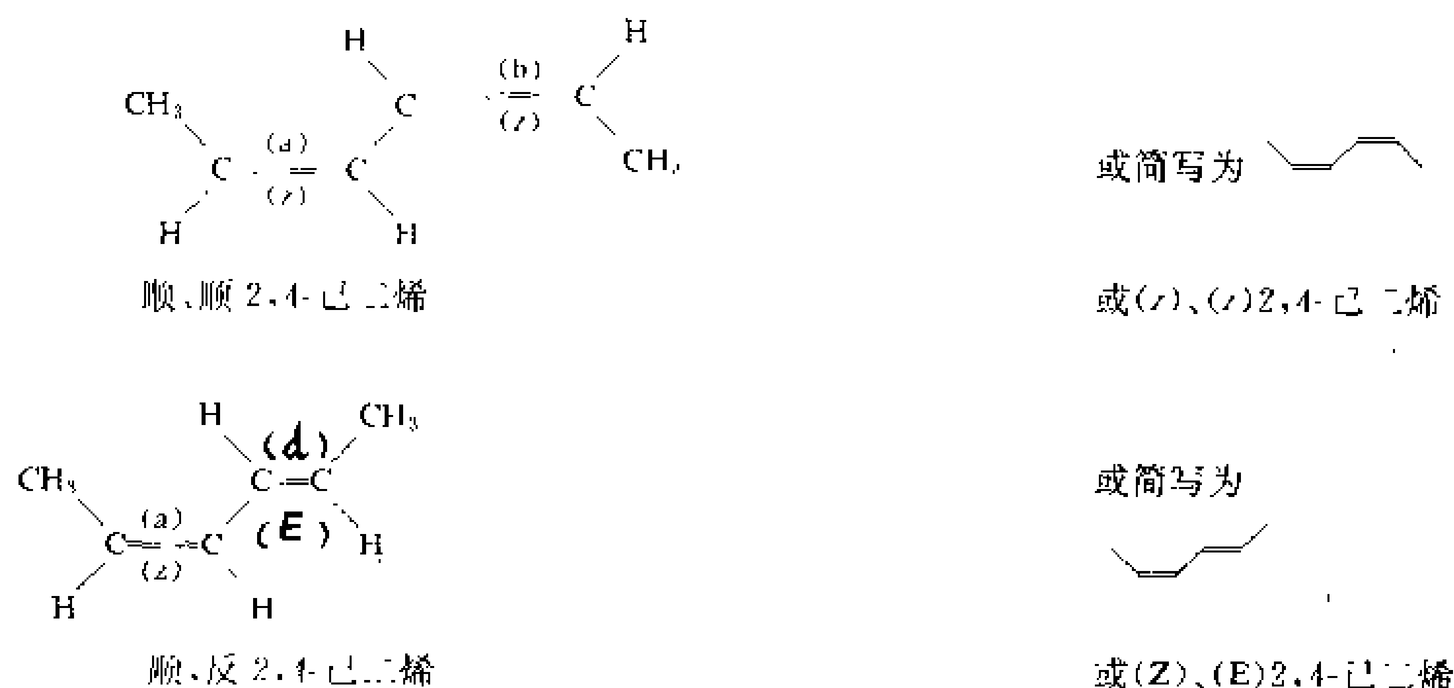
孤立二烯烃的性质和单烯烃相似，累积二烯烃难制备、不稳定、数量少且实际应用不多。共轭二烯烃在理论和生产上都很重要，它具特殊反应性能，是本节讨论的重点。

2. 命名

双烯的命名与烯烃相似，只是在"烯"前面加"二"字，母体前面用阿拉伯数字分别注明二个双键的位置。例如：



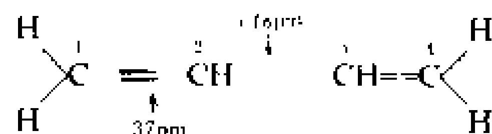
多烯烃的顺反异构体，则用 Z、E 或顺反表示。例如：



二、1,3-丁二烯的结构和性质

1. 结构

1,3-丁二烯为最简单的共轭二烯烃，其结构式为 $CH_2═CH—CH═CH_2$，此处 C—C 单键、C═C 双键与烷、单烯中键不同。例如：



它的 C—C 键长 148pm 比乙烷中 C—C 键长 151pm 短，而 C═C 键长 137pm 比乙烯 C═C 键长 134pm 略长，这就说明键长有平均化的趋势。此外共轭二烯还有一些物理和化学性质不同

于单烯。

轨道杂化理论认为：在 1,3-丁二烯分子中碳原子的杂化状态和乙烯相同，也是 sp^2 杂化状态。四个碳原子各以三个 sp^2 杂化轨道组成三个碳碳(C—C)σ 键和六个碳氢(C—H)σ 键，此外每个碳原子还剩下一个 p 轨道。当分子中所有原子都在同一平面上时，这些 p 轨道的对称轴互相平行且垂直于该平面，相邻的 p 轨道可以侧面互相重叠。如图 3-1。

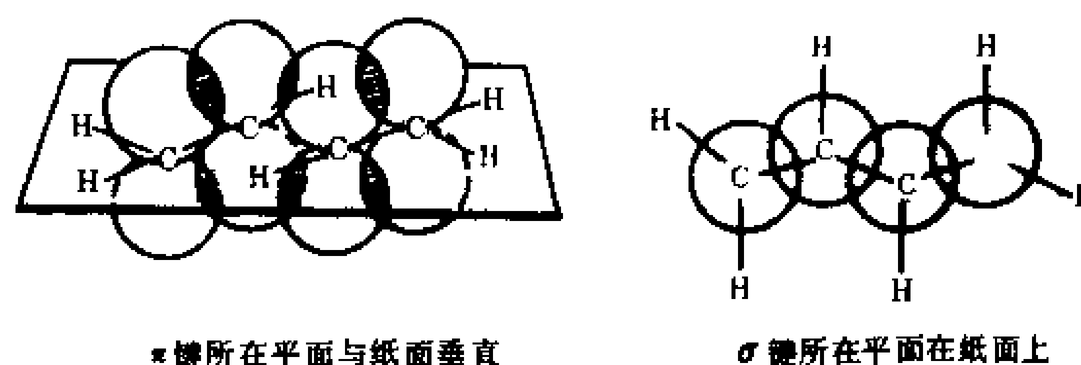


图 3-4 1,3 丁二烯分子的 π 键和 σ 键

从图中可以清楚地看出，1,3-丁二烯分子中的四个 p 轨道除了 C_1 及 C_2，C_3 及 C_4 之间存在侧面重叠外，C_2 及 C_3 之间也有一定的重叠(比前面重叠少)。由此可见，1,3-丁二烯分子中 π 电子云分布，不象在乙烯中只局限(称定域)在两个碳原子之间，而是分布在包括四个碳原子的分子轨道中，形成一个整体。这种现象称为电子离域或键的离域，形成的键称离域 π 键或大 π 键。离域 π 键的形成，不仅使单、双键的键长产生了平均化的倾向，而且使分子的内能降低，进而导致体系稳定。此种体系即共轭体系。在共轭体系中由于原子间的相互影响，使整个分子中电子云分布趋于平均化的倾向称共轭效应。由于 π 电子离域体现的共轭效应又称 $\pi—\pi$ 共轭效应。

从氢化热的数据也可看出 1,3-丁二烯是较稳定的。

表 3—2 一些烯烃和二烯烃的氢化热*

名 称	结 构 式	氢化热(kJ/mol)
1-丁烯	$CH_3CH_2CH=CH_2$	−126
1,3-丁二烯	$CH_2=CH—CH=CH_2$	−239
戊烯	$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	125
1,4-戊二烯	$CH_2=CH—CH_2—CH=CH_2$	−254
1,3 戊二烯	$CH_2=CH—CH=CH—CH_3$	−226
己烯	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$	−125

*氢化热：一摩尔烯烃氢化时放出的热量。

由表中数据可看出，1,3-丁二烯的氢化热为 239 kJ/mol，和丁烯的两倍氢化热 252 kJ/mol 比较低了 13 kJ/mol；1,4-戊二烯(孤立二烯烃)氢化热与 1,3-戊二烯(共轭二烯烃)氢化热相差达 28 kJ/mol。此种差值是由于共轭所引起的，故称为共轭能，又叫离域能。离域能愈大表示这个共轭体系愈稳定。

产生电子离域或共轭效应的先决条件是组成共轭体系的 sp^2 杂化碳原子的共平面性。只有这些碳原子共平面，p 轨道的对称轴才能相互平行，电子云才能重叠而发生离域，否则共轭效应削弱或消失。

比较乙烯、丁二烯和它们的烃基取代物的氢化热，不难发现烃基取代的乙烯和丁二烯分别

比乙烯和1,3-丁二烯稳定。

	$CH_2{=}CH_2$	$CH_3{-}CH{=}CH_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$
氢化热(kJ/mol)	−137	−126	−239	−226

由上看出,这是由于烃基取代基引起的稳定作用。一般认为烃基的C—H σ 键与 π 键互相作用

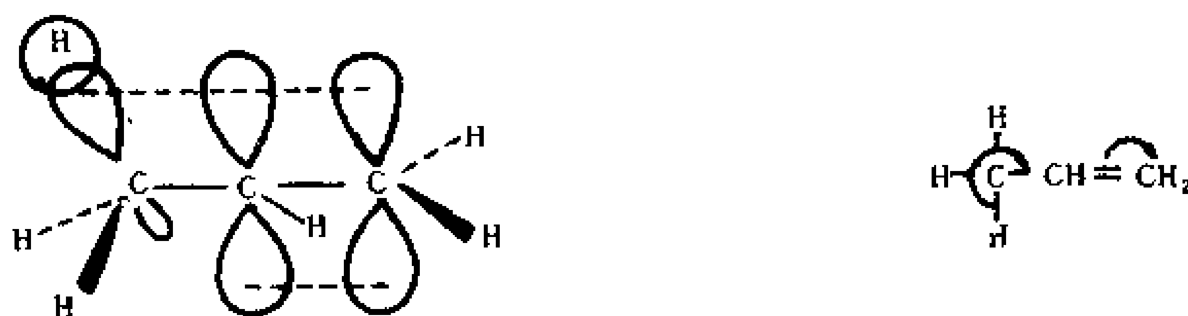


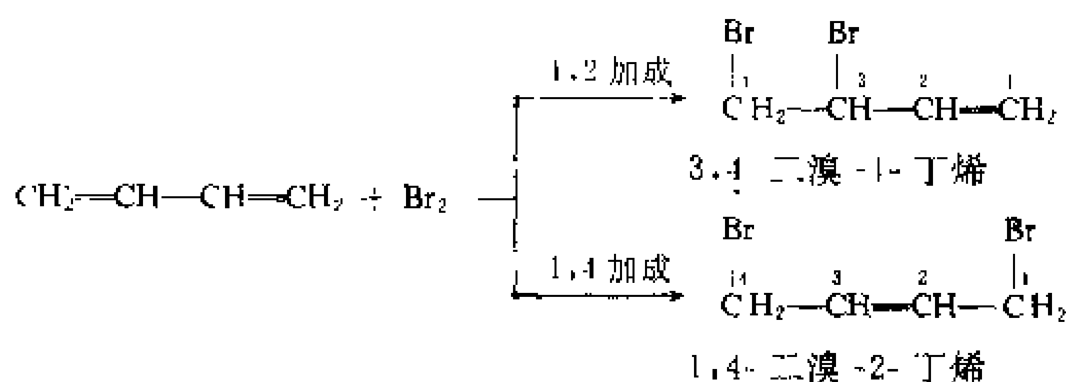
图3-5 丙烯分子中超共轭效应示意图

产生成键电子云的离域,降低了分子的能量,增加了分子的稳定性。丙烯中的甲基与 π 键的相互作用可表示如图3-5。这也是一种共轭体系,即 σ-π 共轭体系,通常称为超共轭体系,在超共轭体系中产生的成键电子云的离域作用称为超共轭效应。丙烯中甲基三个C—H σ 键都可与 π 键相互作用,产生供电子的电子效应。所以在丙烯中甲基的诱导效应和共轭效应是一致的,都是给电子效应。但是超共轭效应比诱导效应略强,起着主导作用。在不饱和体系中,能与 π 键发生超共轭效应的C—H σ 键越多,该分子体系就越稳定。但需明确,超共轭效应比起 π-π 共轭效应要弱得多。

2. 性质

1,3-丁二烯在常温下为无色气体,沸点−4.45℃,微溶于水,易溶于有机溶剂。其结构中有双键,似烯烃,从而使它们的化学性质有很多相似之处,如能发生加成、氧化、聚合等反应。但由于特殊的共轭体系结构,使其具有一些特殊性。

(1) 1,2-加成和1,4-加成　1,3-丁二烯与卤素、HX都容易发生亲电加成反应。当与溴加成时得到两种产物:



一种产物是两个溴原子加到任何一个双键端的两个碳原子上;另一个产物是两个溴原子加到1,4两个碳原子上,同时在2,3碳原子之间形成了新的双键,这种加成方式称为1,4加成。前一种加成方式称1,2加成。共轭二烯加成的特点是1,2-加成和1,4-加成同时发生。哪一种反应占优势?决定反应物的结构、产物的稳定性、反应温度和溶剂的极性等。如用极性溶剂有利于1,4加成;低温有利于1,2加成;升温有利于1,4加成。

表 3－3 溶剂对 1,3 丁二烯加溴的影响

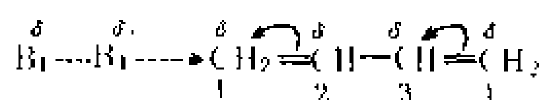
溶　剂	反应温度(℃)	1,4 加成产物(%)
正己烷	－15	38
氯　仿	－15	63
醋　酸	1	70

表 3－4 温度对 1,3-丁二烯加 HBr 的影响

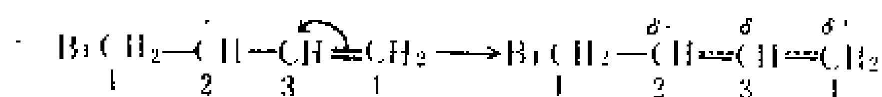
反应温度(℃)	1,2 加成产物(%)	1,4-加成产物(%)
－80	80	20
40	20	80

1,3-丁二烯与溴反应的历程也属亲电加成历程，分两步进行。首先是溴正离子(Br^+)与 1,3-丁二烯反应，从 π 键中取得一对电子，形成一个 σ 键，剩下一对 π 电子分布在其余三个碳原子之间(π 电子离域)，并带有一个正电荷，其过程表示如下：

第一步 (i) 溴正离子(Br^+)进攻 C_1 时：



(ii) 溴正离子与 C_1 结合后，并带一个正电荷，C_2、C_4 上正电性略大一些。

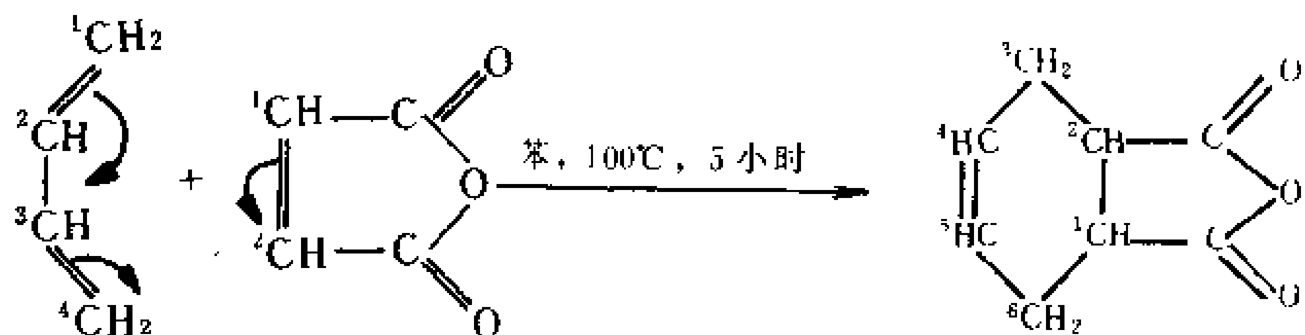


第二步 (iii) 溴负离子(Br^-)可进攻 C_2，也可进攻 C_4，得到 1,2-加成和 1,4-加成产物。

进攻 C_4：　$BrCH_2—CH═CH—CH_2Br$　(1,4 加成)

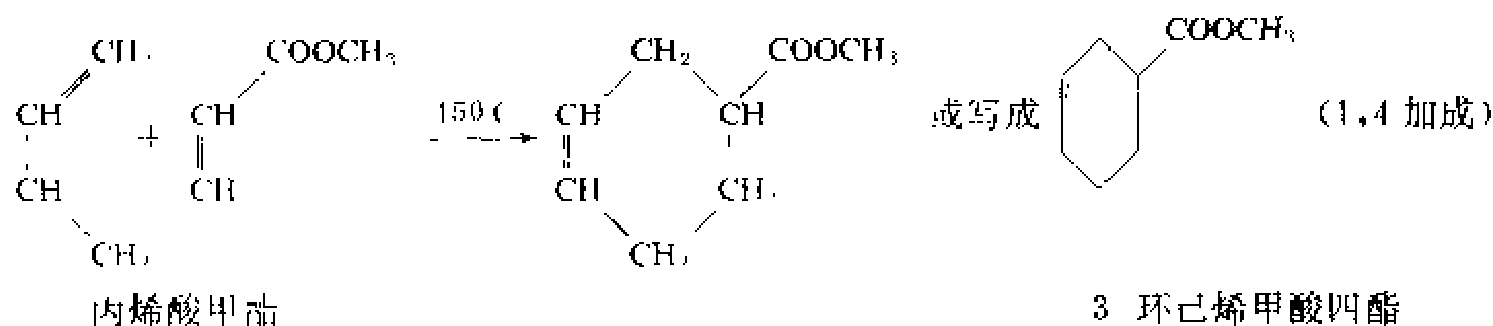
进攻 C_2：　$BrCH_2—CH(Br)—CH═CH_2$　(1,2 加成)

(2) 双烯合成(Diels-Alder 反应)　在光或热的作用下，共轭二烯烃与含有被吸电子原子团(—CHO，—COR，—CO_2R，—CN，—NO_2 等)活化的双键或叁键的化合物进行 1,4 加成反应，生成环状化合物，这种类型的反应称为双烯合成，也称狄尔斯-阿德尔反应。



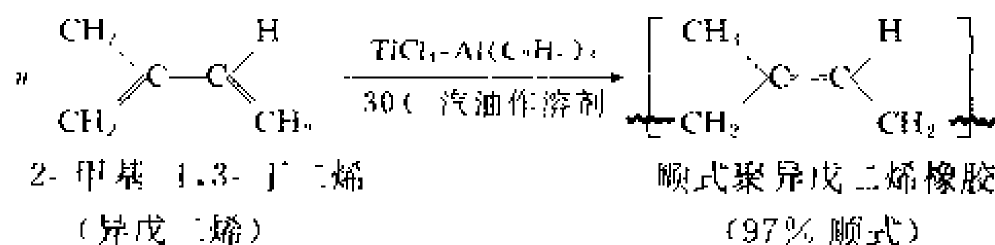
1,3-丁二烯　顺丁烯二酸酐(马来酐又叫顺酐)　顺 1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸酐(100%)

与共轭二烯烃起双烯合成反应的重键化合物称为二烯亲合物，若它连有吸电子基团(—CHO、COOR，CN 等)时，反应较容易进行。

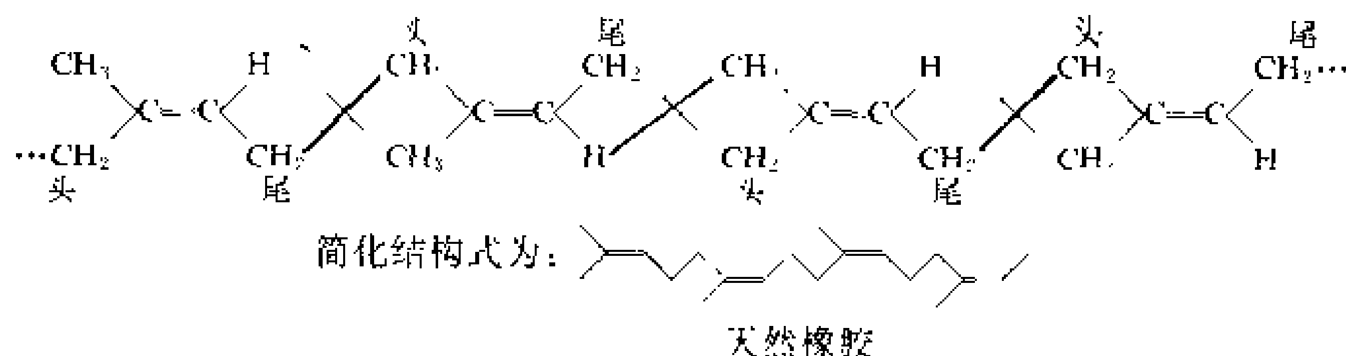


双烯合成无论在理论上还是实践中都占有很重要的地位。如上面的顺-1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸酐是制造杀菌剂"克菌丹"的中间体。顺酐与共轭二烯烃经双烯合成产物为固体，所以常利用此反应来鉴别共轭二烯烃。

(3) 聚合反应　共轭二烯烃在进行聚合时，由于能发生 1,4 加成而使 1,3-丁二烯、异戊二烯分别聚合成顺丁橡胶和异戊橡胶。例如：

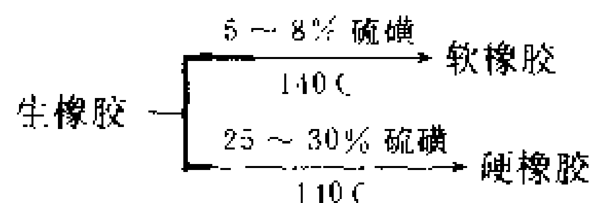


天然橡胶属于天然高分子化合物，是异戊二烯的聚合体，其平均分子量在 6 万至 35 万之间，相当于一千至五千个异戊二烯分子单体。在天然橡胶中，异戊二烯间以头尾(靠近甲基一端为头)相连，形成一个线型分子，而且所有双键的构型都是顺式的。



天然橡胶

生橡胶为柔软无定形的弹性物质，无一定熔点，不溶于水而溶于有机溶剂，具有耐曲折、绝缘、防水等性质。但受热易软化，低温时又变脆，久存则老化。为此必须经过"硫化"处理，改善其性能，加工成橡胶制品。



硫化后由线型分子变为网状体型高分子。

现代技术已达到可以使异戊二烯按顺式聚合的成分占 95%以上，所以模拟的天然橡胶(合成天然橡胶)其性能与天然橡胶极为接近，可以弥补天然橡胶在数量上的不足。

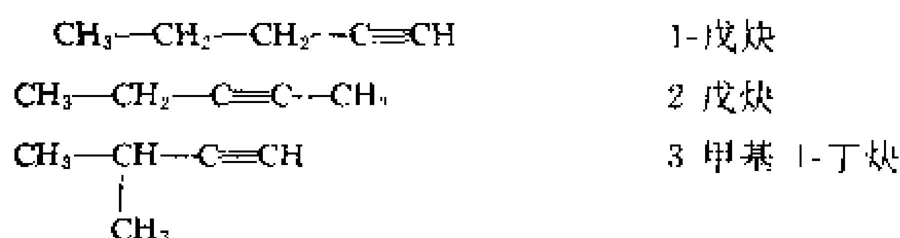
3-5　炔烃

一、同分异构和命名

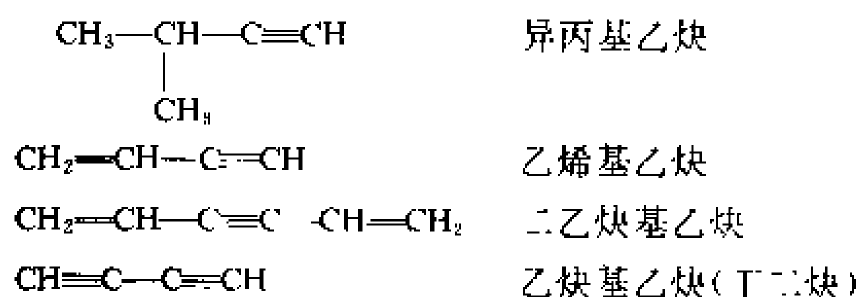
分子中含 C≡C 叁键的不饱和烃，称炔烃。C≡C 叁键是它的官能团。炔烃的通式为

C_nH_{2n-2}，故与碳原子数相同的二烯烃互为同分异构体。炔烃的同分异构现象与烯烃相似，是由于碳链结构异构和叁键位置异构引起的。由于叁键碳原子上不可能有侧链，也就不可能产生顺反异构体，所以炔烃的同分异构比烯烃要简单些。

炔烃的命名法与烯烃相似，只是把"烯"字改为"炔"字。例如：

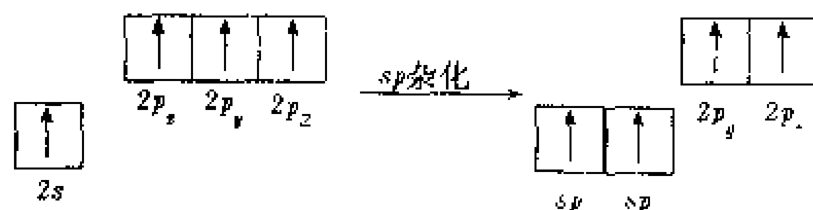


炔烃衍生命名法，是以乙炔为母体来命名。例如：



二、炔烃的结构

在乙炔分子（H—C≡C—H）中，每一个碳原子都与两个原子（一个碳原子和一个氢原子）相连，只需要两个价电子构成 σ 键。杂化轨道理论认为，乙炔碳原子的价电子轨道是由一个 s 轨道和一个 p 轨道进行杂化，重新组合成两个能量均等的 sp 杂化轨道：



激发态碳原子

sp 杂化轨道的形状是葫芦形，两个 sp 杂化轨道向碳原子核的两边伸展，它们的对称轴在一条直线上，互成 180°。每个 sp 杂化轨道的能量相当于 $\frac{1}{2}s$ 及 $\frac{1}{2}p$ 之和，成键能力为 1.933。在乙炔分子中，两个碳原子各以一个 sp 轨道互相重叠，形成一个 $sp-sp$ 型 C—C σ 键；每个碳原子又各以一个 sp 轨道分别与一个氢原子的 $1s$ 轨道重叠，形成 $sp-s$ 型 C—H σ 键，这样，便构成了乙炔分子中的 $\mathrm{H\overset{\sigma}{—}C\overset{\sigma}{—}C\overset{\sigma}{—}H}$ 叁个 σ 键，如图 3-6。这三个 σ 键的对称轴都分布在同一条直线上，因此乙炔分子中两个氢原子和两个碳原子都排布在一条直线上，键角为 180°。此外每个碳原子还有两个互相垂直的未杂化的 p_y 轨道和 p_z 轨道，它们又都垂直于由 σ 键构成的直线，在形成乙炔分子时，一个碳原子的两个 p 轨道与另一碳的两个 p 轨道两两相互在侧面重叠，形成两



图 3-6 乙炔分子中 σ 键的形成

个相互垂直的 π 键。π 电子云围绕在碳原子的上、下、前、后呈圆桶形，对称地分布在 σ 键键轴的

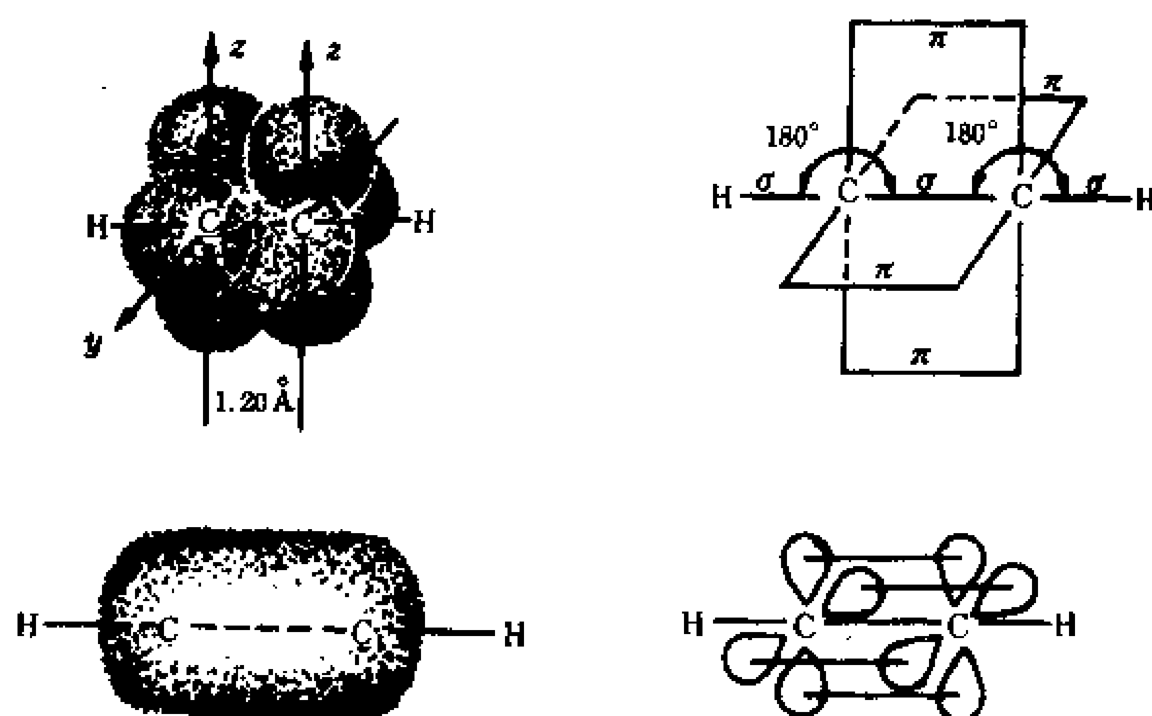


图 3-7 乙炔分子中的 π 键

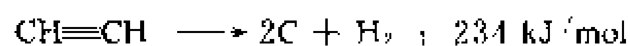
周围。可见叁键由一个 σ 键和两个互相垂直的 π 键组成，如图 3-7 所示。

现代物理方法证明乙炔分子的四个原子确实在一条直线上，C≡C 叁键的键长为 120pm，C—H 键键长为 106.3pm。C≡C 叁键的键能为 837 kJ/mol，比 C=C 双键键能 611 kJ/mol 大 226 kJ/mol，比 C—C 单键键能 347 kJ/mol 大 489 kJ/mol，因此炔烃易于打开 π 键而发生加成反应。另一方面，C≡C 叁键中的碳原子核距离较短（键长仅 120pm），π 电子云的活动性不如烯烃强，因此在加成反应中，炔烃比烯烃难以发生亲电加成反应，而易发生亲核加成反应。

三、炔烃的性质

1. 物理性质

炔烃的物理性质与烷烃和烯烃相似。乙炔、丙炔、丁炔为气体，戊炔以上是液体，高级炔烃是固体。炔烃的物理常数也随分子量的增加而表现出规律性的变化。炔烃难溶于水，易溶于某些有机溶剂。例如乙炔是无色无臭的气体，它的爆炸极限为 3～81%（体积比）。在加压下乙炔极不安定。液态乙炔受到震动就会分解，放出大量热而爆炸。其反应如下：



$$CH\equiv CH \longrightarrow 2C + H_2 \ ; \ 234\ kJ/mol$$

乙炔微溶于水（1 体积水溶解 1 体积乙炔），在丙酮中溶解度较大（常压下 15℃，1 体积丙酮可溶解 20 体积乙炔，在 1.2MPa 下则能溶解 300 体积的乙炔）。乙炔的丙酮溶液是安定的。为了安全起见，通常在钢筒中盛满用丙酮饱和的多孔物质（如硅藻土、石棉、软木），再在 1～1.2MPa 下将乙炔压入。部分炔烃的物理常数见表 3－5。

表 3—5　炔烃的物理常数

名　称	结构式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	折射率(n_D^{20})
乙炔	$HC\equiv CH$	−81.8	−83.4	0.618	
丙炔	$CH_3C\equiv CH$	−101.5	23.3	0.671	1.3716
1-丁炔	$CH_3CH_2C\equiv CH$	−122.5	8.5	0.668	1.3939
1-戊炔	$CH_3CH_2CH_2C\equiv CH$	−98	39.7	0.695	1.3860
2-戊炔	$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$	101	55.5	0.7127	1.4045
3-甲基-1-丁炔	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}H}-C\equiv CH$	—	28～29	0.6851	1.3785
1-己炔	$CH_3(CH_2)_3C\equiv CH$	−121	71.4	0.719	1.3990
1-庚炔	$CH_3(CH_2)_4C\equiv CH$	−80.9	99.8	0.733	—
1-十八碳炔	$CH_3(CH_2)_{15}C\equiv CH$	22.5	180	0.8696	

2. 炔烃的化学性质

(1)加成反应

(i) 加氢　炔烃的加氢反应可分两步完成，即先吸收一分子氢变成烯烃，再吸收一分子氢变成烷烃。例如：

$$CH\equiv CH \xrightarrow{H_2/Pt-硅胶} CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3-CH_3$$

若用活性较低的林德拉(Lindlar)催化剂，可使反应停留在烯烃阶段。

(ii) 亲电加成　炔烃与烯烃相似，能与 X_2、HX、H_2SO_4 等亲电试剂发生加成反应，但比烯烃难些。例如分子中同时含双键、叁键(孤立)的烃加卤素时，首先反应发生在双键上。

$$\overset{5}{C}H_2=\overset{4}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}H + Br_2 \xrightarrow{低温} \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CH_2-C\equiv CH$$

1-戊烯-4-炔　　　　　　4,5-二溴-1-戊炔

不对称炔烃与极性试剂加成时，也遵守马氏规则。例如：

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{HCl} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\mid}{C}}=CH_2 \xrightarrow[Hg^{2+}]{HCl} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}}}-CH_3$$

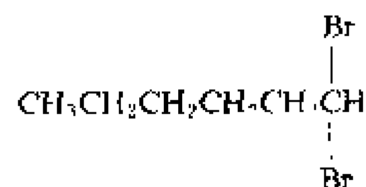
丙炔　　　　2-氯丙烯　　　　2,2-二氯丙烷

炔烃与溴化氢加成也可因过氧化物的存在产生过氧化物效应(即违反马氏规则)。例如：

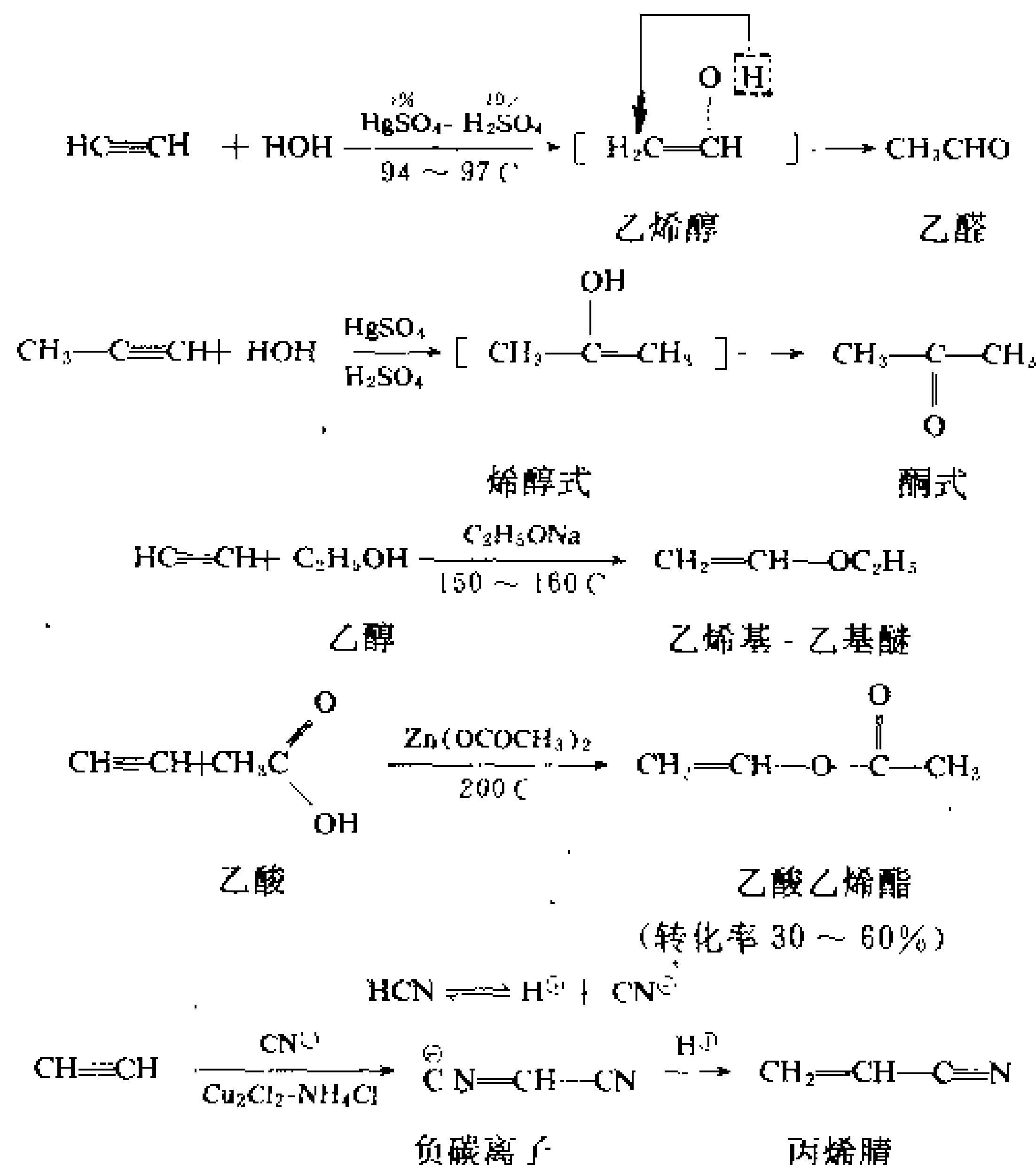
$$CH_3CH_2CH_2CH_2C\equiv CH + HBr \xrightarrow[(马氏规则)]{正常加成} CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{\mid}{C}}=CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}}}-CH_3$$

2,2-二溴己烷

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C\equiv CH + HBr \xrightarrow[(过氧效应)]{过氧化物} CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CHBr \longrightarrow$$

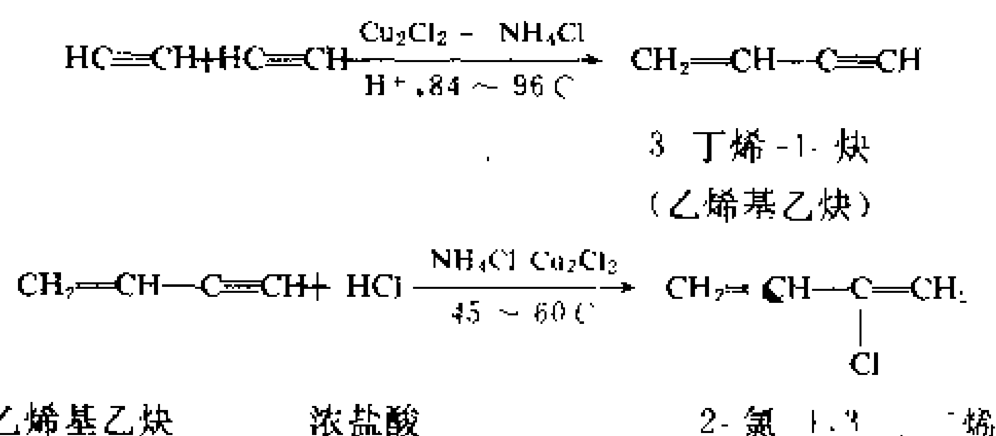


(iii) 亲核加成　　炔烃除与亲电试剂加成外，也可与另一类加成试剂作用，如 HCN、NH_3、水、醇、羧酸等。反应比烯烃容易进行。这类试剂的活性中心是带负电部分(如 $CN^{\ominus}$)或电子云密度大的部位，反应时由试剂带负电部分首先进攻反应物正电较高的部位，因此试剂具有亲核性，称为亲核试剂，由亲核试剂引起的加成反应叫做亲核加成。例如：

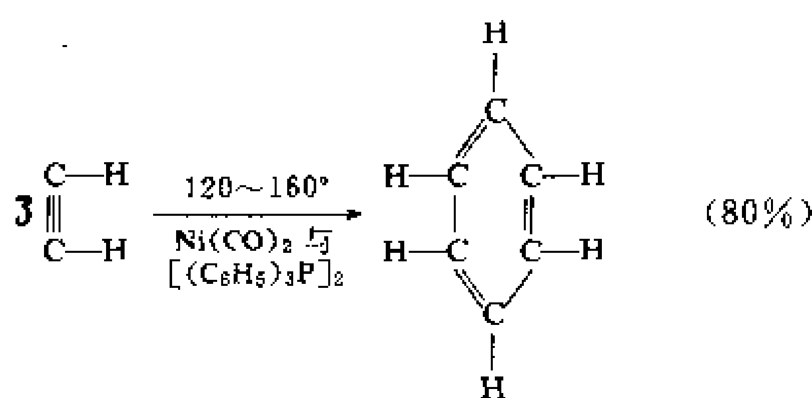


醋酸乙烯酯是制造聚醋酸乙烯酯和维尼纶的原料；丙烯腈为合成人造羊毛及泥浆处理剂中用的水解聚丙烯腈、聚丙烯酸及聚丙烯酰胺等的原料；甲基乙烯基醚经加工聚合成高聚物，作涂料胶粘剂。

(2) 聚合反应　　在不同催化剂和反应条件下，乙炔发生不同的聚合反应，生成链状或环状化合物。



2-氯-1,3-丁二烯是生成氯丁橡胶的单体。



乙炔(三分子)　　　　　　苯(三分子乙炔聚合体)

(3) 氧化反应　　乙炔被 $KMnO_4$ 氧化时，生成二氧化碳，高锰酸钾紫色消失，褐色 MnO_2 沉淀生成。因此可用来检验 C≡C 键的存在。



$$3HC\equiv CH + 10KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 6CO_2\uparrow + 10KOH + 10MnO_2\downarrow$$

(4) 炔化物的生成　　直接和叁键碳相连的氢原子具活泼性(通常叫活性氢)，可以被金属取代，生成炔化物或称炔淦(读干)。这种性质是烷烃、烯烃和无"活泼"氢的炔烃所没有的。如将乙炔通入硝酸银的氨溶液或氯化亚铜的氨溶液中，析出白色的乙炔银沉淀或棕红色的乙炔亚铜沉淀。



$$HC\equiv CH + 2AgNO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow Ag—C\equiv C—Ag\downarrow + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

乙炔银(白色)

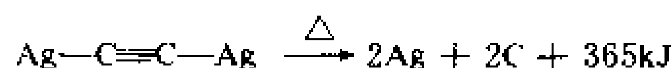


$$HC\equiv CH + Cu_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow Cu—C\equiv C—Cu\downarrow + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

乙炔亚铜(棕红色)

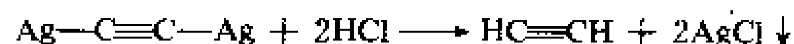
上述两个反应灵敏，现象明显，可用来鉴定乙炔和 R—C≡CH 型的炔烃，而 R—C≡C—R 型炔烃由于无"活泼"氢不能进行这两个反应。

干燥的银或亚铜的炔化物受热或震动时易发生爆炸，生成金属和碳。例如：



$$Ag—C\equiv C—Ag \xrightarrow{\triangle} 2Ag + 2C + 365kJ$$

所以试验完毕后，应即加浓盐酸或硝酸把炔化物分解，以免发生危险。

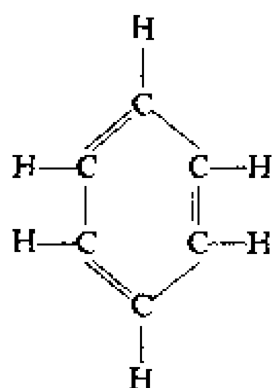


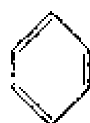
$$Ag—C\equiv C—Ag + 2HCl \longrightarrow HC\equiv CH + 2AgCl\downarrow$$

为什么乙炔的氢原子比乙烯和乙烷的氢原子都活泼呢？这是因为乙炔的 C—H 单键是 $sp-s$ 型 σ 键，而乙烯和乙烷分别是 sp^2-s 型和 sp^3-s 型 σ 键。从乙烷到乙炔，其杂化轨道中所含的 s 成分显著地增加，即 s 成分由 $\frac{1}{4}$ 增加到 $\frac{1}{2}$。杂化轨道的 s 成分愈多，电子云愈靠近碳原子核，sp 杂化使乙炔分子中 C—H 键电子云更靠近碳原子核，使 $\equiv C^{\delta-}—H^{\delta+}$ 键显极性。因此，乙炔的 C—H 键比乙烷、乙烯难发生均裂，但很容易发生异裂，所以氢原子能被金属置换，$H^{\delta+}$ 表现出微弱的酸性。

第四章　芳香烃

“芳香族化合物”原来指的是由树脂中取得的一些有香味的物质，由于这些物质分子中都含有苯环，



简写成：

所以就把含有苯环的一大类碳氢化合物叫做芳香族化合物。实际上，许多含有苯环的化合物不但不香，还有很难闻的气味，所以“芳香族”这一名称并不十分恰当。后来又发现，许多不含苯环的化合物，也具有与苯相似的“芳香性”。所以“芳香族化合物”这一名称虽然沿用至今，但含义已完全不同，它不再仅指“含有苯环且有香味”的物质，而是指在结构上具有某些特点并具“芳香性”的许多化合物。在本章中，将主要讨论含苯环的碳氢化合物。称苯系芳香烃。

4-1　芳香烃的分类和来源

一、芳香烃的分类

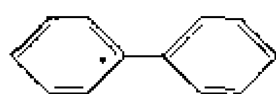
芳烃可以分为单环芳烃，多环芳烃和稠环芳烃三大类。

1. 单环芳烃

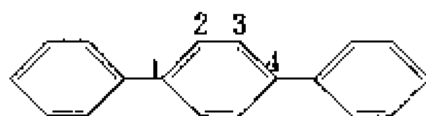
分子中只含有一个苯环，如苯、甲苯、苯乙烯、苯乙炔等。

2. 多环芳烃

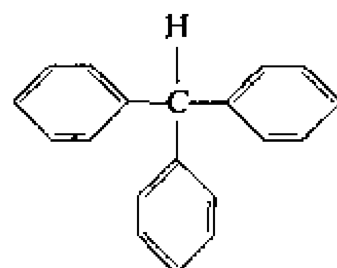
分子中含有两个或两个以上独立苯环的芳烃，统称多环芳烃。例如：



对苯

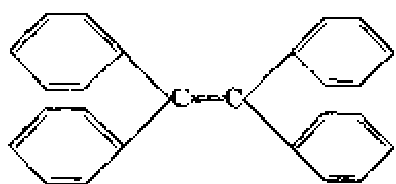


1.4-联三苯



三苯甲烷

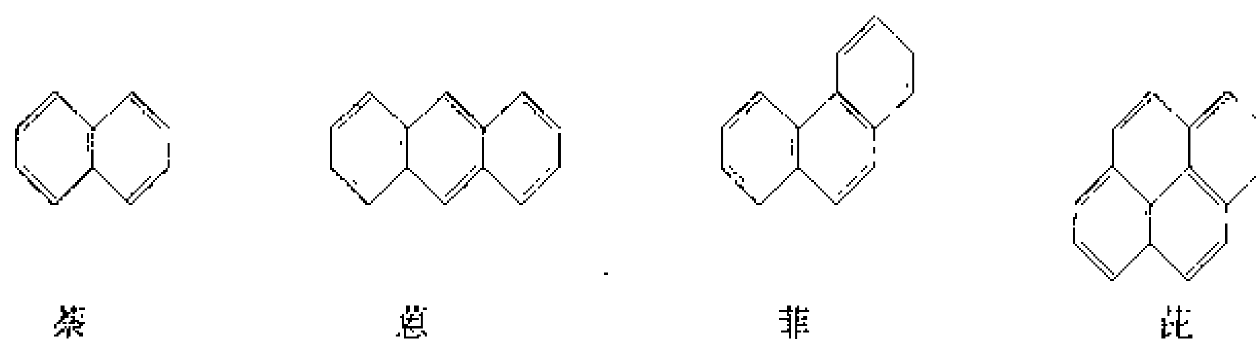
简写：$(C_6H_5-)_3CH$ 或 $(C_6H_5)_3CH$



四苯乙烯　　简写成 $(C_6H_5)_2C═C(C_6H_5)_2$

3. 稠环芳烃

分子中的两个或更多的苯环是共用相邻的两个碳原子稠合而成的。例如：



二、芳烃的工业来源

芳烃主要来源是煤和石油。目前萘仍然来自煤焦油。但苯、甲苯、二甲苯现在主要从石油中制取。从煤和石油制取芳烃的途径如图 4-1。

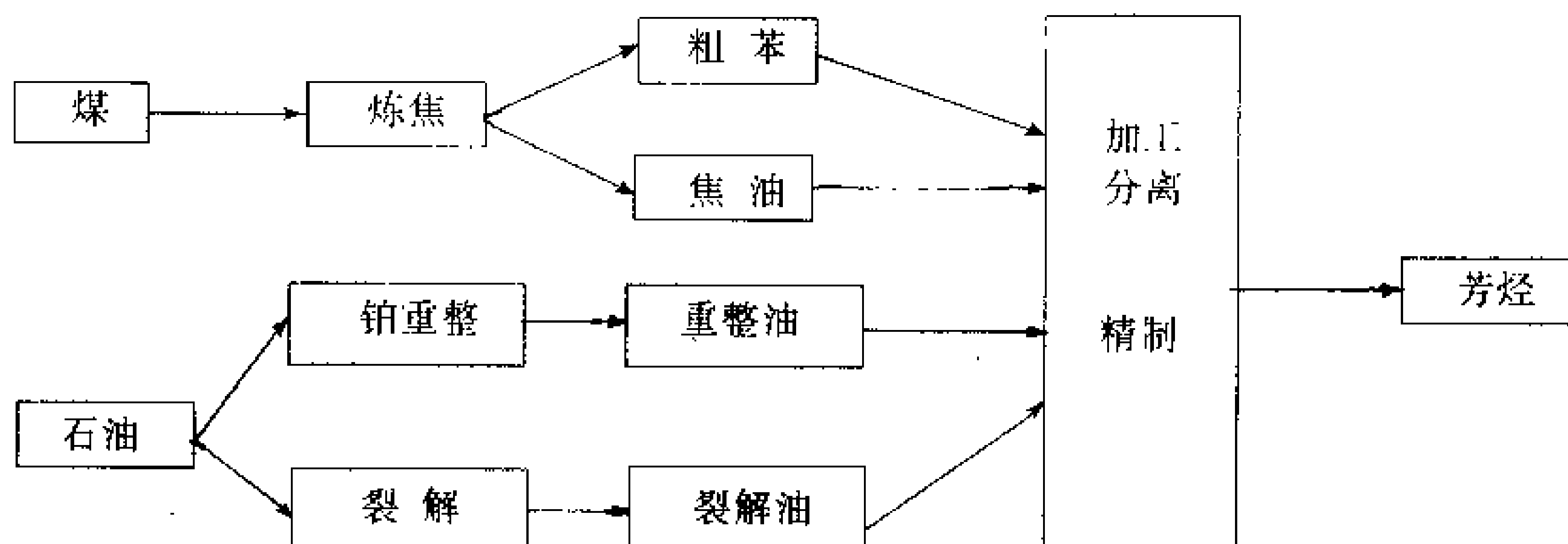


图 4-1 制取芳烃的途径

1. 从炼焦副产品中提取芳烃

在炼焦工业中，将煤放在隔绝空气的密闭炼焦炉内加热至 1000～1300℃，煤即分解成氨和焦炉气、煤焦油、粗苯和焦炭。粗苯为有刺激气味的浅黄色或褐色的液体，是由多种芳烃所组成的混合物，主要含苯、甲苯、二甲苯。由于它们的沸点相差较大，可用精馏法将其分离。

煤焦油是一个组成十分复杂的混合物，目前已鉴定出的有 480 种化合物，其中主要是苯、甲苯、苯酚、吡啶、萘等。煤焦油的加工是一个复杂的工艺过程，要想把其中每个组分都一一分离开是相当困难的，所以能将其分离提纯并加以利用的尚为数不多，目前分离得最多的也不过几十种。通常采用连续蒸馏方法，将煤焦油分成若干馏分，如表 4－1 所示。

表 4－1 煤焦油连续蒸馏所得馏份主要成分

馏份	沸程范围(℃)	产率(%)	主要组分	用途
轻油	<180	0.5～1	含苯类	分出苯、甲苯、二甲苯
酚油	180～210	2～4	含酚 28～40%	分出苯酚、甲酚
萘油	210～230	9～12	含萘 75～84%	分出萘，若>80%，可直接作苯酐
洗油	230～300	6～9	含吡啶 4～7% 萘 12%	脱酚和吡啶后作洗油 供焦炉气回收粗苯用
蒽油	300～360	20～24	含蒽 18～30%，菲	分出粗蒽和防腐油
沥青	>360	50～55	沥青，游离碳	作电极、粘结剂、涂料配柏油等

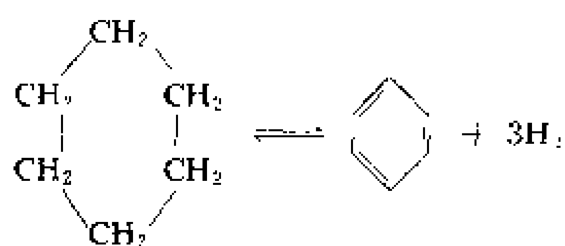
在焦炉煤气中，含有相当多的珍贵的轻质芳烃，必须回收。回收方法是用煤焦油的洗油馏分，经处理后，用来吸收焦炉气中轻质芳烃。脱吸后的轻质芳烃叫粗苯，为浅黄色或褐色液体，主要成分是苯、甲苯和二甲苯。其中苯含量最多，约占 50～70%。炼焦工业中得的苯，90%来自粗苯，只有 10%来源于煤焦油。

2. 从石油制取芳烃

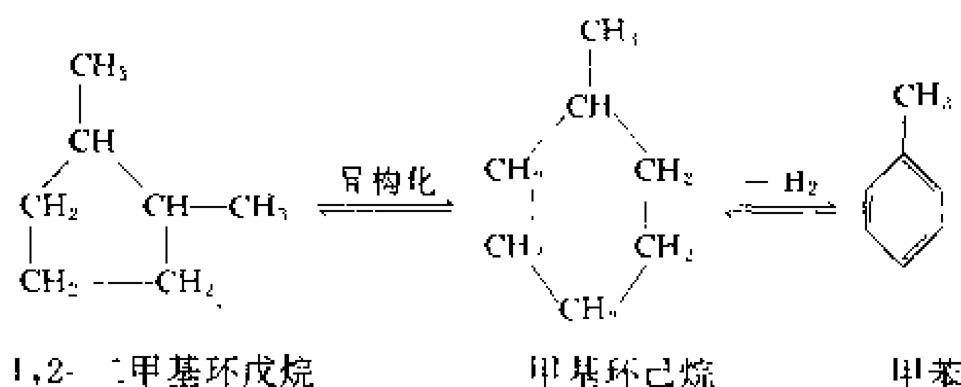
天然石油含苯很少，在各种类型的原油中，芳烃基石油比较少见，所以从石油工业取得芳烃，主要通过催化重整和裂解的途径。

(1) 石油催化重整　这是从石油制取芳烃的主要方法。催化重整是将沸程为 60～130℃(含六个碳原子到八个碳原子的烷烃或环烷烃)的汽油在催化剂存在下于 1～1.5MPa、450～550℃重整为芳烃。常用催化剂，如以活性 Al_2O_3 为载体的铂(Pt)或氧化铬、氧化钼、钼酸钴等，在重整中主要通过如下化学反应而生成芳烃：

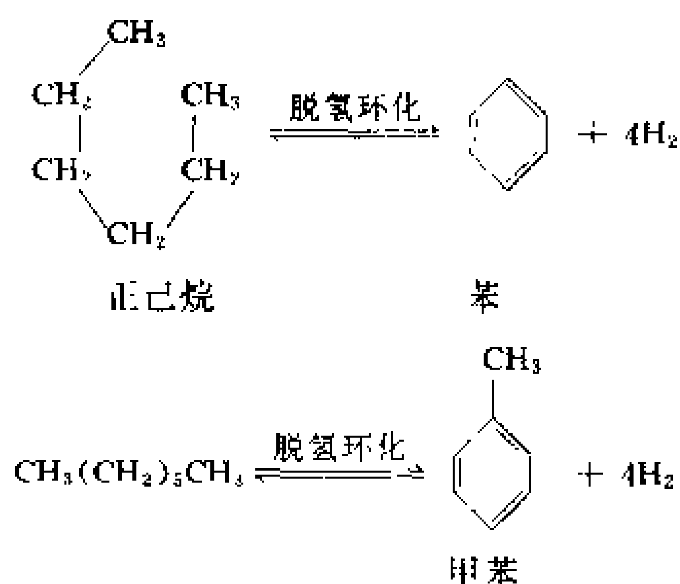
(i) 六节环烷烃脱氢



(ii) 五节环烷烃异构化及脱氢



(iii) 烷烃脱氢环化



以上这些反应都是石油中的烷烃，或环烷烃经过复杂的化学过程生成芳烃的反应，所以又叫芳构化反应。经过铂重整的石油中，芳烃含量约为 50%，其芳烃可用一缩二乙二醇 $(HOCH_2CH_2)_2O$ 等作溶剂提取出来，再分别加以利用。铂重整除芳构化外，尚伴有裂解、异构化等反应。在重整油中含苯相对较少，而甲苯、二甲苯量较多。1000 吨煤炼焦后，只能得 6.5 吨苯、1.6 吨甲苯和二甲苯，而以 1000 吨石油经铂重整后可得苯 70 吨、180 吨甲苯和 130 吨二甲苯。

(2) 从裂解焦油回收　焦油为石油裂解出乙烯、丙烯等的副产物，它经分馏后可得裂解

轻油(也叫裂化汽油)和裂解重油。在裂解轻油中约含50～80%(重量)的芳烃,与催化重整油不同,其特点是苯含量较多。在裂解重油中含有烷基萘,它们可采取溶剂萃取方法进行分离,不过分离前需加氢除去不饱和烃,否则难于分出芳烃。

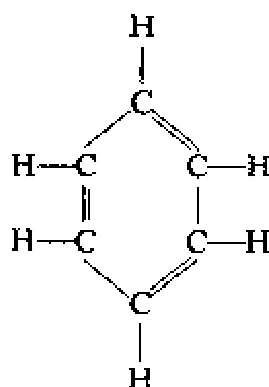
4-2 苯的结构

芳烃是芳香族化合物的母体,芳烃中最简单的是苯。要了解芳香族化合物的特性,首先必须研究苯的结构。

一、苯的环状结构——凯库勒式

从元素分析及分子量的测定,确定了苯的分子式为C_6H_6。从分子式看,苯应当是一个极不饱和的化合物,但实际上它表现得很稳定,在碱性高锰酸钾溶液中及高温下也不被氧化;在一般条件下,也不象烯烃或炔烃那样易发生加成反应。在一定条件下(加催化剂及加热),易发生取代反应。苯的一个氢被取代后,只能生成一种一元取代物,没有异构体。苯分子中两个氢被取代后,生成的二元取代物只有三种,如二氯苯有三种,即邻-二氯苯、间-二氯苯、对-二氯苯。以上事实,足以说明苯是一个对称的六节环状化合物,六个氢原子占有同等的位置。

为了满足碳的四价,凯库勒把苯的结构式写成:



这个苯的构造式叫做凯库勒式。大量实验资料证明凯库勒式的基本观念是正确的,但也发现它不能说明苯的全部特性,仍存在不少缺点:第一,它不能解释苯特有的稳定性;不易被氧化,在一般情况下也不易发生加成反应,而易发生取代反应。第二,按照凯库勒结构式,苯的邻位二元取代物都应有两种异构体。例如



与两个氯原子相连的两个碳原子之间,在一个结构式中是单键,另一结构式中是双键,但事实上,邻二氯苯并无异构体。

由于上述矛盾的存在,长期以来,人们在研究苯的结构方面做了大量的工作,提出了各种各样的结构式,但都未能完满地表达出苯的结构。

二、苯结构的近代概念

很据光谱分析法、电子衍射法和x射线法等物理方法研究的结果,证明苯分子中的六个碳原子和六个氢原子都位于同一平面上,六个碳原子位于正六边形的各个顶点,所有碳碳键的键角都是120°,碳碳键的键长都是139.7pm,比一般C—C单键键长(154pm)要短,而比一般

C═C 双键的键长(134pm)要长些。

·根据近代价电子理论,苯分子中每个碳原子的四个价电子中,三个以 sp^2 杂化的形式与另外三个原子(一个氢原子两个碳原子)形成三个 σ 键。其中两个是以 sp^2 杂化电子云与另一碳原子的 sp^2 杂化电子云形成 C—C 单键,另一个是以 sp^2 杂化电子云与氢原子的 s 电子云形成的 C—H 单键。由于 sp^2 杂化电子云成键后键角是 120°,与正六边形的顶角相同,所有的 σ 键都位于同一平面上,所以苯环的碳架具有正六边形平面结构的特点:六个 C—C 键与六个 C—H 键都在同一平面上,碳原子经 sp^2 杂化后,还各留有一个 p 电子云,它们的对称轴彼此平行,并

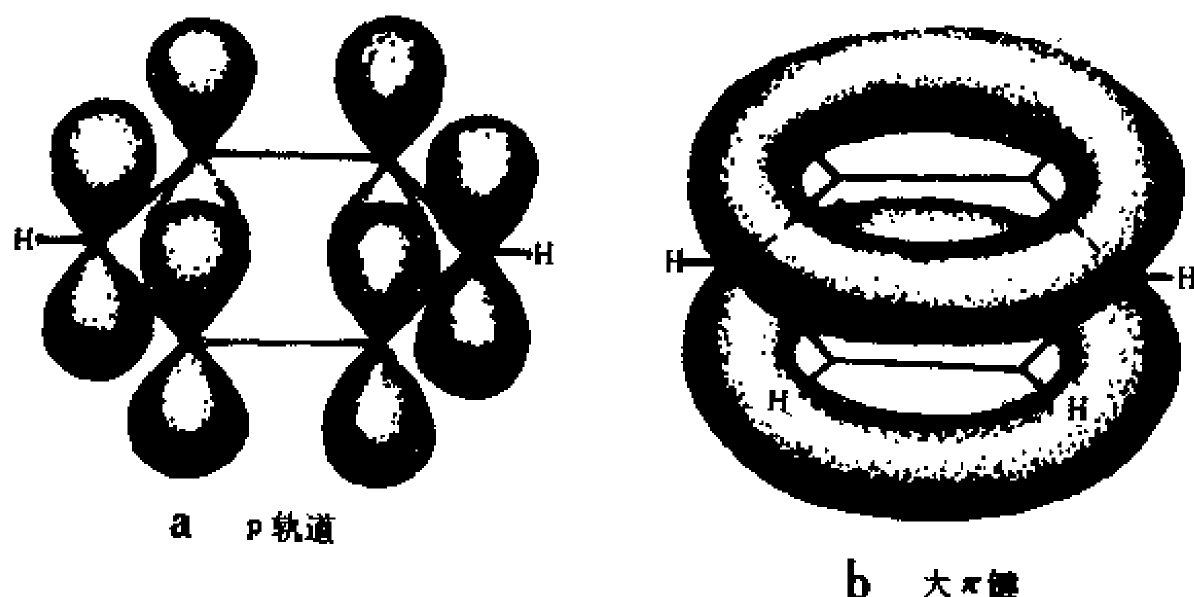
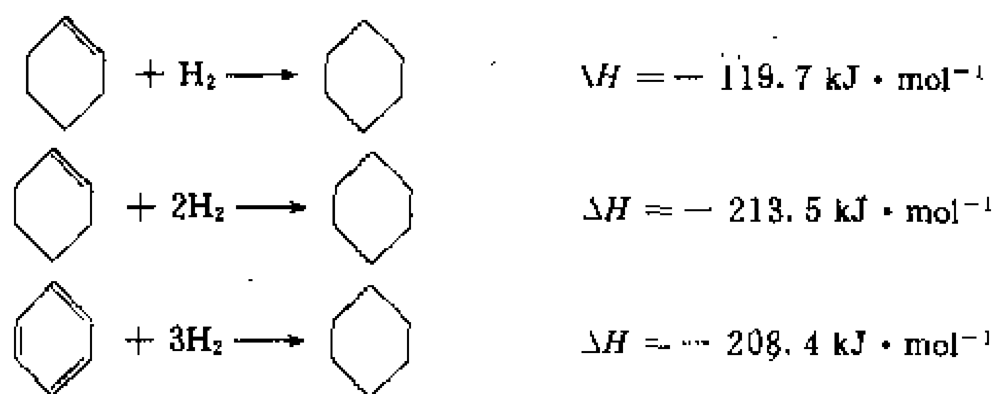


图 4-2 苯分子中的 p 轨道和大 π 键

与苯环所在的平面相垂直,如图 4-2a 所示。这六个 p 电子云各与相邻的两个 p 电子云相互侧面重叠形成一个整体,叠合面成的两层 π 电子云均匀地分布在整个环平面的上下,如图 4-2(b),也就是说苯环是一个封闭的共轭体系,形成的键是一个连续不断的封闭大 π 键,这样的 π 电子高度离域,达到完全平均化,使整个分子的能量降到最低,这就是苯环成为一个比较稳定体系的内在根据。对其热化学常数的测定结果也有力地支持了这个结论。环己烯、1,3-环己二烯和苯加氢生成环已烷的氢化热数值分别为:



$\Delta H = -119.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta H = -213.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

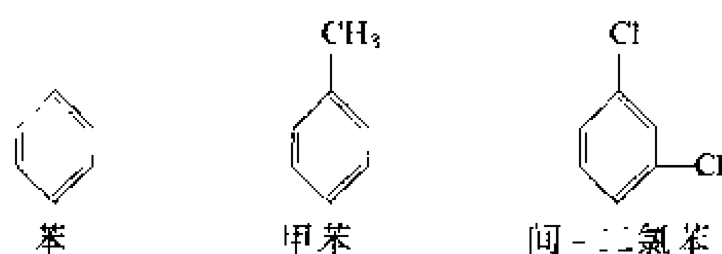
$\Delta H = -208.4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

由上可见,1,3-环己二烯的氢化热约为环己烯二倍,倘若苯为环己三烯结构(凯库勒式),则氢化热应为环己烯的三倍,即$-119.7\times3=-359.1\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,而实际测出苯的氢化热仅为$-208.4$ kJ · mol,其差值达$-150.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,此能差是因苯环共轭,$\pi$ 电子离域造成的,所以称它为共轭能或离域能。此数值不容忽视,因在常见的有机反应中,活化能仅 63～84 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,不到苯共轭能的一半。苯分子这种独特的结构,使苯具有特殊的性质,由于苯环是一个稳定的体系,所以与卤素的亲电加成及与氧化剂的作用也就要比烯烃困难得多;由于苯环中 C—C 间单双键的区别已不存在,所以苯的邻位二元取代物当然也只有一个了。

三、苯结构的表示方法

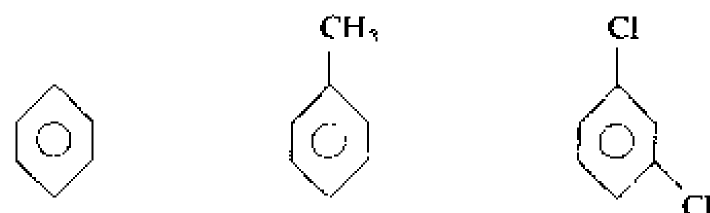
目前还没有找到一个合适的结构式能正确而简便地表示苯的这种特殊的结构。但凯库勒

式已经在化学文献中广泛使用，因此在讨论苯及其衍生物的反应时还是经常使用它。不过应当记住：这仅仅是一个权宜方法，苯环中并没有一般的 C—C 单键和 C═C 双键。为了简便起见，一般将碳和氢的符号省去，只画一个单双键相间的六边形。苯环上有取代基时，只将取代基的符号写在六边形的有关顶角上，例如：



苯　　甲苯　　间-二氯苯

近年来常常用六边形中加一个圆圈来表示苯的结构。圆圈表示苯环中的 π 电子云为一个整体。因此，上面的三个化合物又可表示如下：



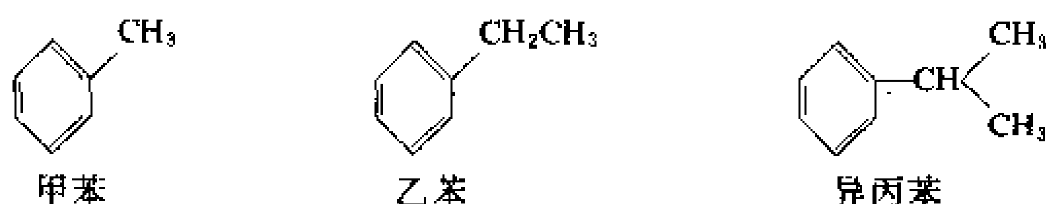
本教材中，在一般情况下仍用凯库勒式。

4-3　苯同系物的同分异构和命名

苯为最简单的芳烃，其同系物可看作环上的氢被烃基取代的衍生物。其命名方法如下：

一、一元取代物

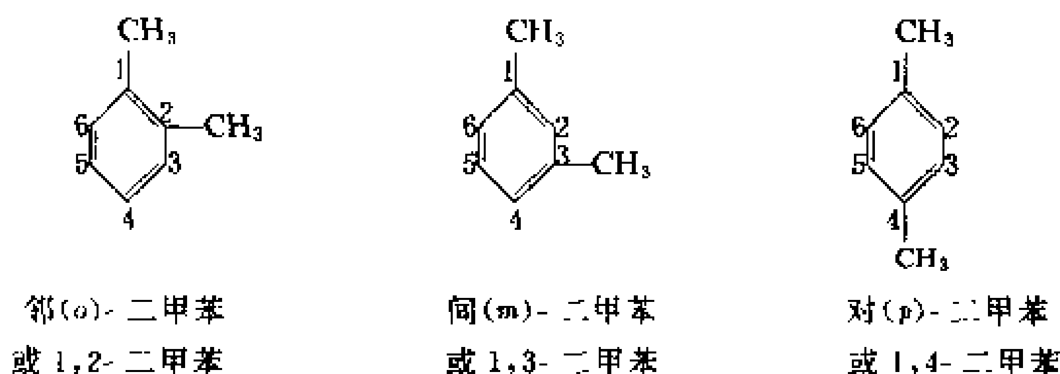
命名时以苯环为母体，烷基作为取代基。例如：



甲苯　　乙苯　　异丙苯

二、二元取代物

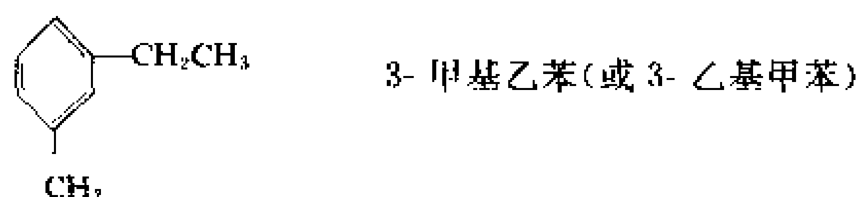
由于两取代基的位置不同，可产生三种异构体。两取代基的位置可用邻、间、对或 *o*、*m*、*p* 表示，也可用阿拉伯数字表示。



邻(*o*)-二甲苯　　间(*m*)-二甲苯　　对(*p*)-二甲苯

或 1,2-二甲苯　　或 1,3-二甲苯　　或 1,4-二甲苯

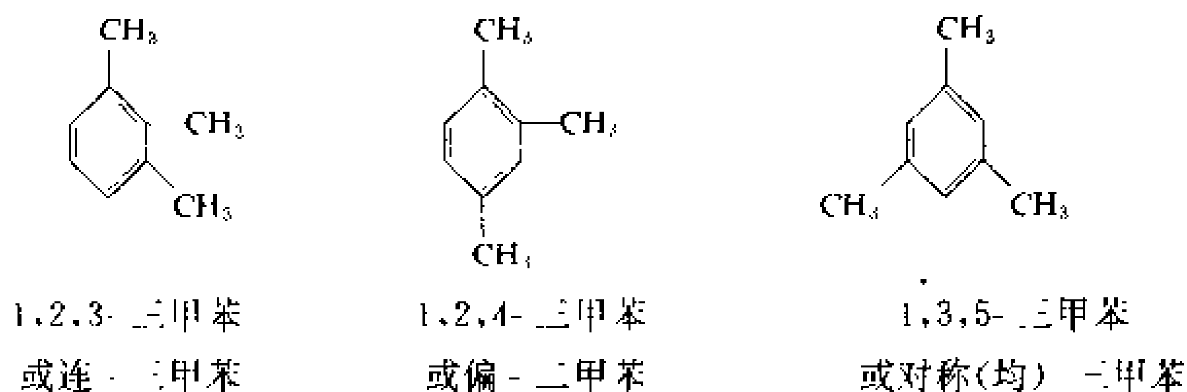
如果两取代基不同时，以其中之一为主，并以与它相连的环碳原子为第一位。再按最小数的原则给另一取代基编号。例如：



3-甲基乙苯（或 3-乙基甲苯）

三、三元取代物

命名时除按1、2、3……编号外,如果取代基相同,也可用连、偏、对称的方法。例如:

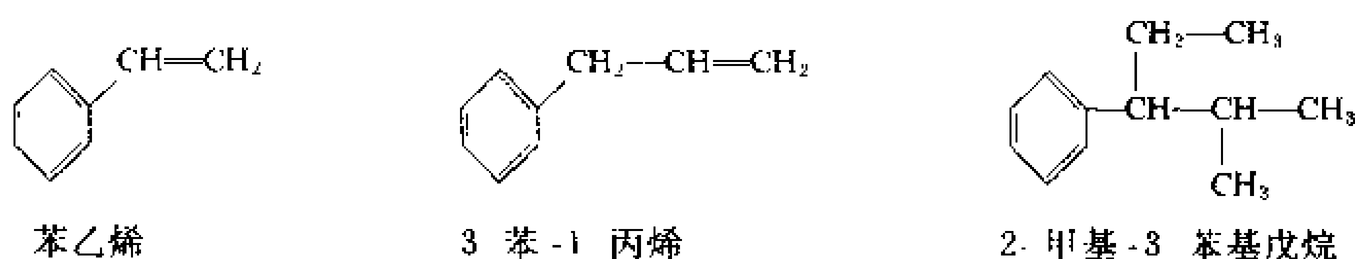


1,2,3-三甲苯　　　1,2,4-三甲苯　　　1,3,5-三甲苯

或连-三甲苯　　　或偏-三甲苯　　　或对称(均)三甲苯

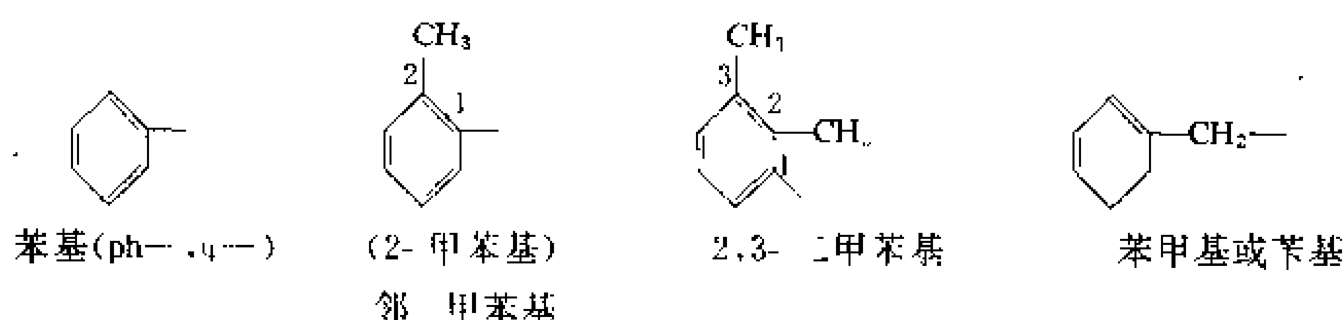
四、取代基为复杂基团或不饱和基团时,往往以苯环作为取代基*

例如:



苯乙烯　　　3-苯-1-丙烯　　　2-甲基-3-苯基戊烷

苯分子去掉一个氢原子得到的基团叫作苯基,以ph—或φ—表示。推而广之,芳烃分子去掉一个氢原子而成的基团叫做芳烃基(芳基),用Ar—表示。例如:



苯基(ph—,φ—)　　　(2-甲苯基)　　　2,3-二甲苯基　　　苯甲基或苄基

邻-甲苯基

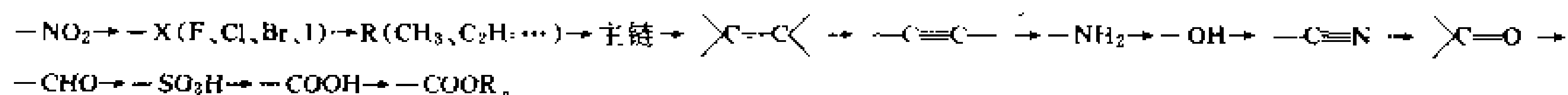
4-4　芳烃的性质

一、芳烃的物理性质

苯及其同系物一般为无色有芳香气味的液体,不溶于水,相对密度在0.86～0.9之间,燃烧时火焰带有较浓的黑焰。苯及其同系物具有一定毒性,长期吸入它们的蒸气可损坏造血器官及神经系统。液态芳烃是一种良好的溶剂。表4—2列出了芳烃的一些物理常数。

---

* 附:确定名称时,各取代基基本上按下列由简到繁的顺序,即:



—CHO→—SO₃H→—COOH→—COOR。

在主链之前的通常作取代基,在主链之后的常作官能团,以定母体。例硝基苯、氯苯、苯乙烯、苯胺、苯乙酮、苯磺酸、苯乙酸甲酯等。若多官能团物质仍按此顺序,不为母体官能团,一律当取代基称呼。例:3-己烯-5-酮酸,3-苯基-1-丙烯,对氨基苯酚,3-氨基-1,8-萘二磺酸,对磺基苯甲酸等。

表 4-2 苯同系物的物理常数

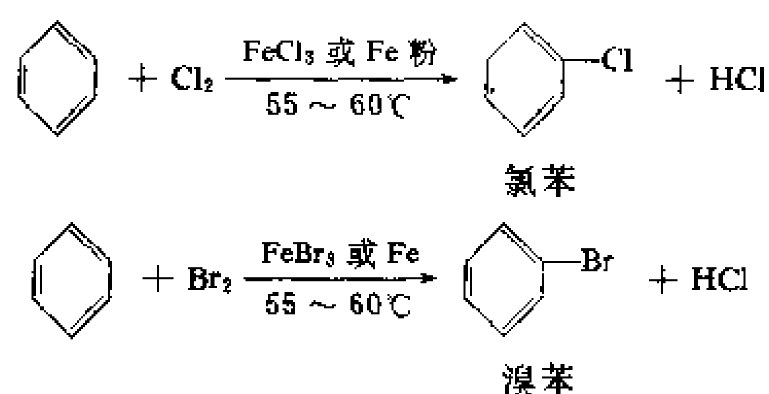
名 称	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	折射率(n_D^{20})
苯	+5.5	80.1	0.8765	1.5001
甲苯	-95	110.6	0.8669	1.4961
乙苯	-95	136.2	0.8670	1.4959
邻二甲苯	-25.2	144.4	0.8802	1.5055
间二甲苯	-47.9	139.1	0.8642	1.4972
对二甲苯	+13.3	138.4	0.8611	1.4958
异丙苯	-96	152.4	0.8618	1.4915
正丙苯	-99.5	159.4	0.8620	1.4920
苯乙烯	-30.6	145.2	0.906	1.5468
苯乙炔	-44.8	142.4	0.9281	1.5485

二、芳烃的化学性质

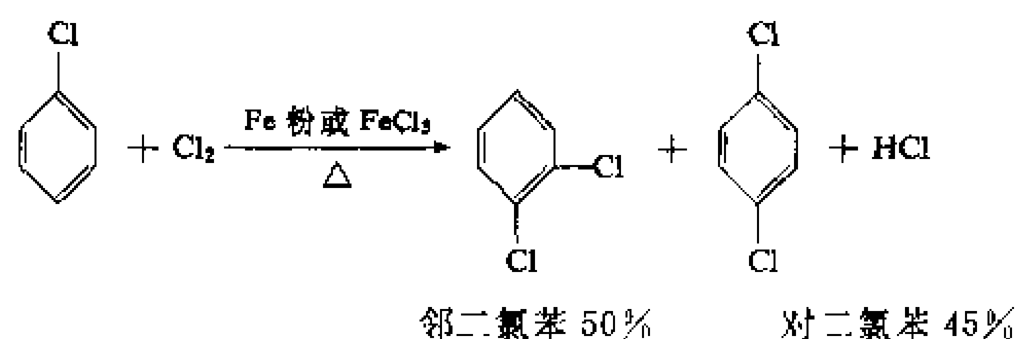
苯的结构已经说明在苯环中不存在一般的碳碳双键，所以它不具备烯烃的典型性质。苯环相当稳定，不易被氧化，不易进行加成，而容易发生取代反应，这些是芳香族化合物共有的特点，常把它叫做"芳香性"。芳香烃的化学反应可以发生在环上和侧链上。环上能发生的反应大致可分三类：取代、氧化、加成。其中最重要的为取代反应。

1. 取代反应

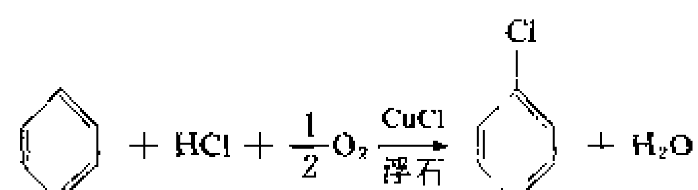
(1) 卤代　苯与氯、溴在一般情况下不发生取代反应，但在铁盐等催化剂作用下加热，苯环上的氢可被氯或溴原子取代，生成相应的卤代苯，并放出卤化氢。例如：



上面生成氯苯的同时，氯化反应仍在继续进行，氯苯进一步氯化生成二氯苯和多氯苯。

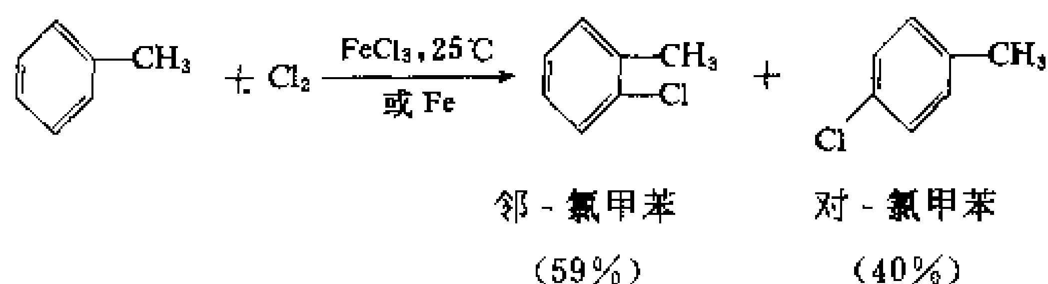


氯苯是主要的化工原料之一，可用来制造苯酚、苯胺、DDT 及许多染料中间体。其工业制法为氧氯化法，是将苯蒸气、空气及氯化氢通过 CuCl 催化剂(以浮石为载体)得到氯苯，而不采用铁粉催化剂直接氯化法：

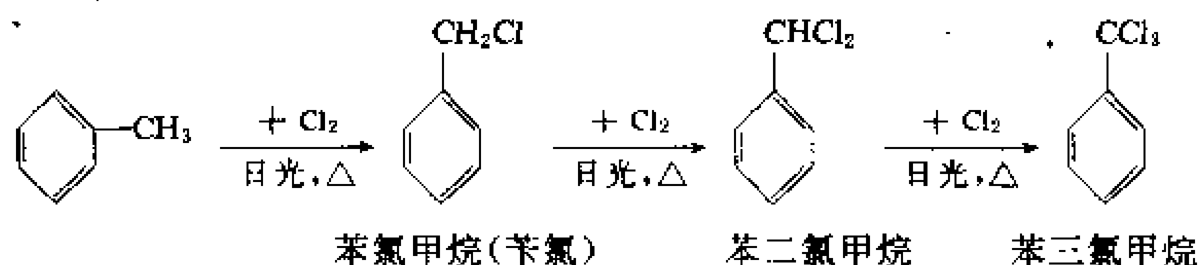


甲苯在 Fe(或 $FeCl_3$)存在下，比苯更容易发生氯化反应，主要产物为邻-氯甲苯和对-氯甲

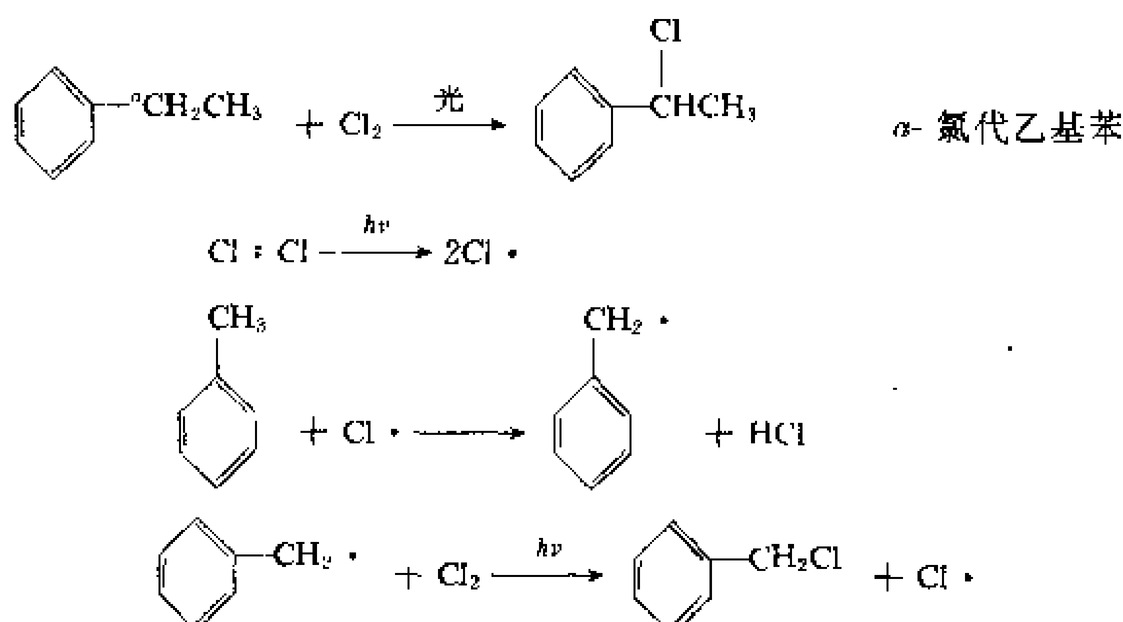
苯。



如果不用催化剂而是在日光照射下,将氯气通入沸腾的甲苯中,甲基上的三个氢原子可被氯原子逐步取代,而依次生成苯氯甲烷、苯二氯甲烷、苯三氯甲烷。

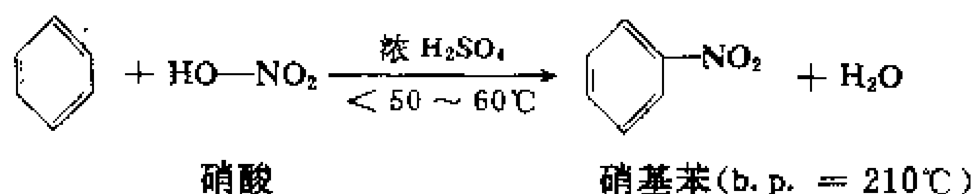


芳烃的侧链氯化反应也属于游离基反应历程,与烷烃在日光下的氯代反应相似。甲苯氯化时易使反应停留在苄氯阶段,工业上就是利用这一反应来生产苄氯。乙苯在光照下氯化,反应通常发生在 α-碳的 α-氢上,这与丙烯在高温下 α-氢被取代相似。例如:

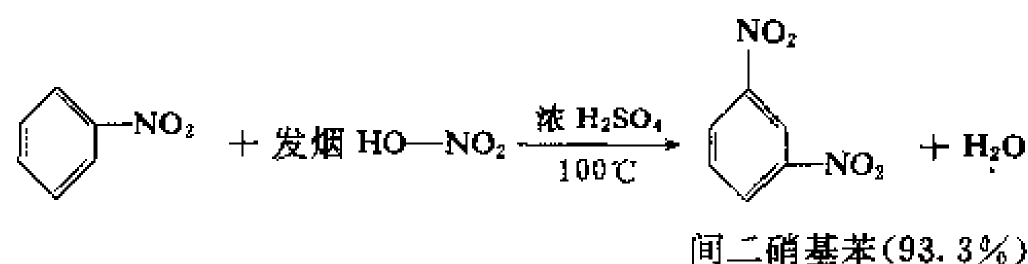


从甲苯的氯代反应可以看出,有机化合物进行反应时,反应条件十分重要。同样的反应物在不同条件下会产生不同的反应产物。

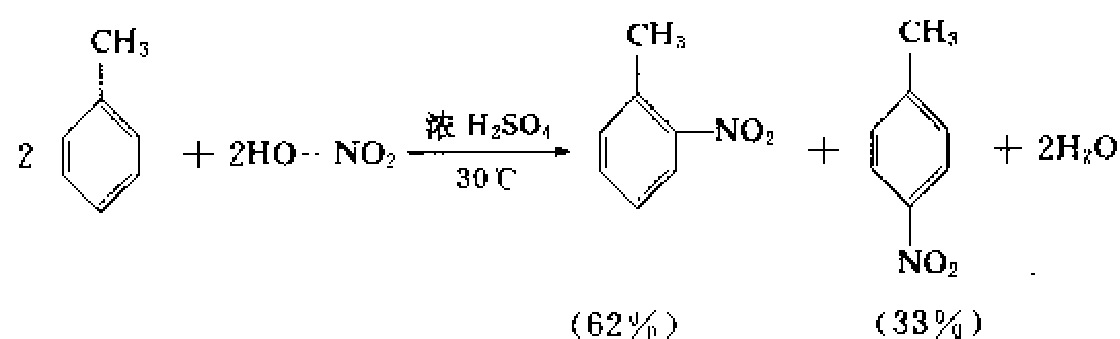
(2) 硝化　以浓硝酸和浓硫酸(称混酸)与苯共热,苯环上的氢原子能被硝基($-NO_2$)取代,生成硝基苯。



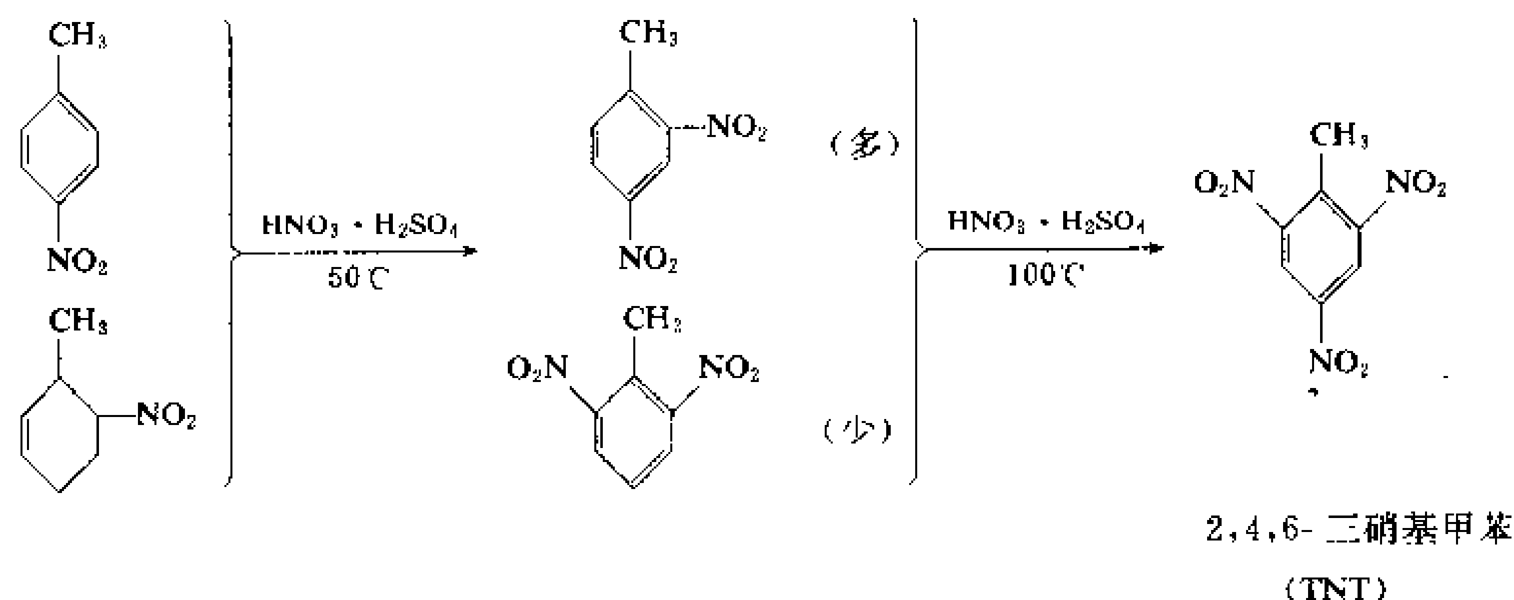
如果增加硝酸的浓度,并提高反应温度,则可得间-二硝基苯。



甲苯进行硝化时,不但不需浓硫酸催化,而且在 30℃就可以发生反应,主要得到邻-硝基甲苯和对-硝基甲苯。实验证明,在相同条件下,甲苯硝化比苯硝化反应速度快 24 倍。这是因为甲基的存在,增加了苯的活泼性。

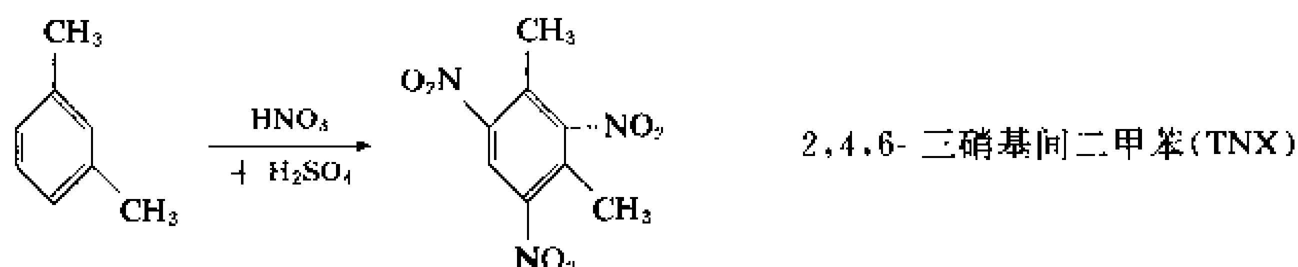


由此可以说明硝基苯比苯难于硝化，而甲苯比苯易于硝化。邻-和对-硝基甲苯在较高的温度(50℃)下继续硝化，生成 2,4-二硝基甲苯和 2,6-二硝基甲苯的混合物，后者在更高的温度(100℃)下硝化可得 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)。



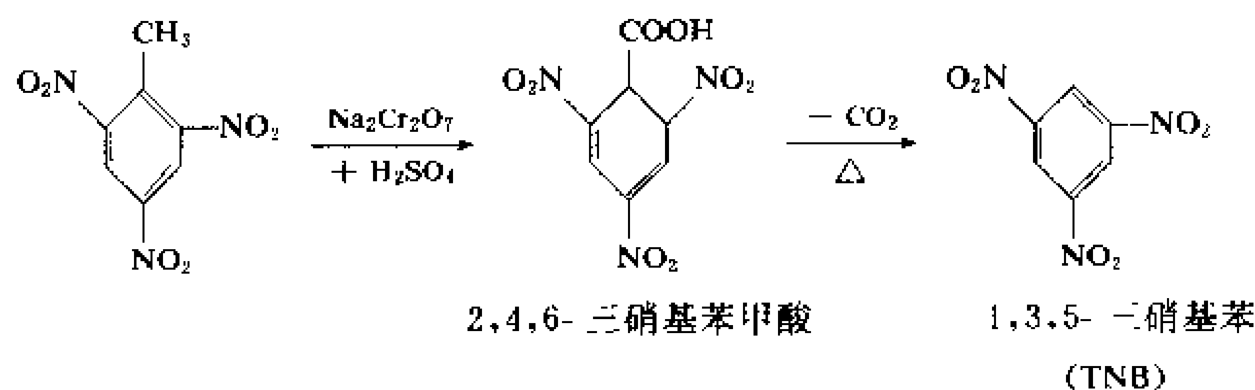
2,4,6-三硝基甲苯
(TNT)

若用 *m*-二甲基苯进行硝化，则：



2,4,6-三硝基间二甲苯(TNX)

若用 TNT 氧化，则：

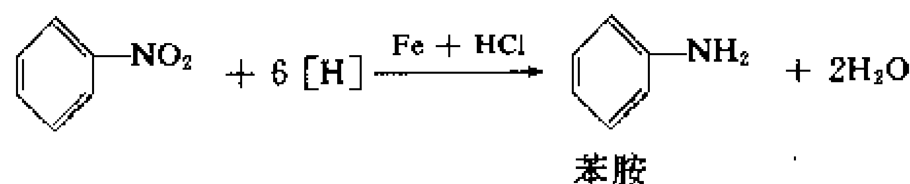


2,4,6-三硝基苯甲酸　　1,3,5-三硝基苯
(TNB)

TNT、TNB、TNX 均可作炸药，感度均迟钝，但爆炸力强，因它们熔融后并不分解，受震动后也稳定，故便于储藏和运输。例 TNT 熔点<100℃，可将其熔融后灌入炸弹内运输。再用起爆剂(如雷汞等)引发就可发生猛烈爆炸。

苯环上的硝化反应历程也为亲电取代反应。

硝基很容易还原成氨基($-NH_2$)，如：

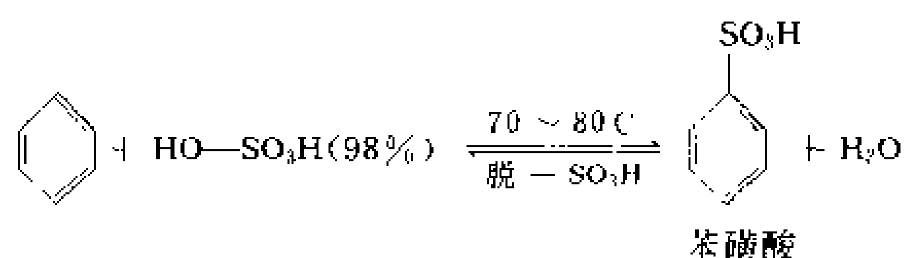


苯胺

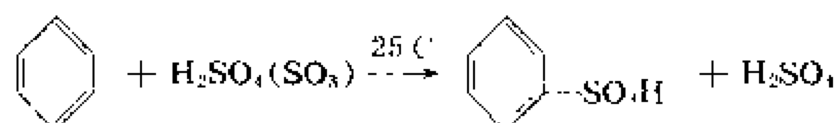
芳胺是合成染料、药物等的中间体，所以硝化反应是工业上的重要反应之一。

(3) 磺化　苯环上的氢被磺酸基($-SO_3H$)取代的反应叫做磺化反应，生成的产物叫苯

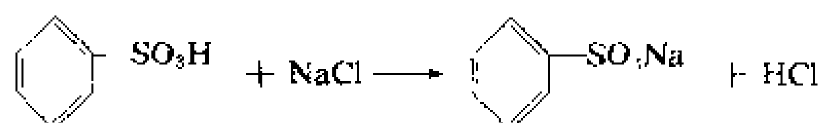
磺酸。常用的磺化剂是浓硫酸或含 10%SO_3 的发烟硫酸。磺化反应是可逆反应。



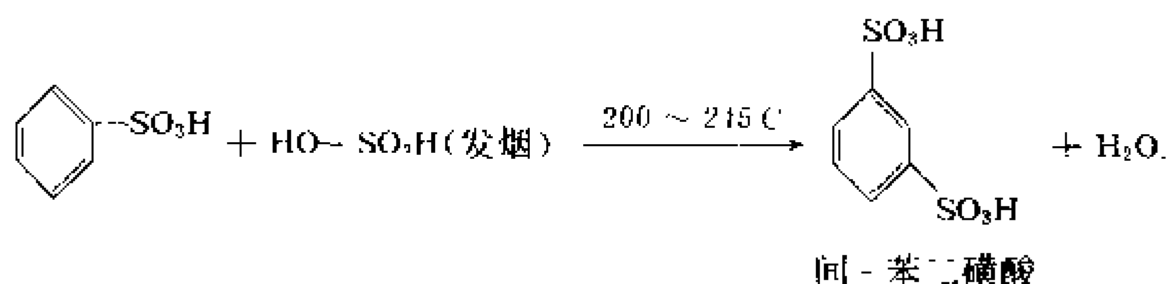
随着反应的进行，水量逐渐增多，不利于磺酸的生成。若以发烟 H_2SO_4 为磺化剂，可使磺化力增加，且可在较低温度下进行（25℃），而且水被 SO_3 吸收，反应可进行到底。



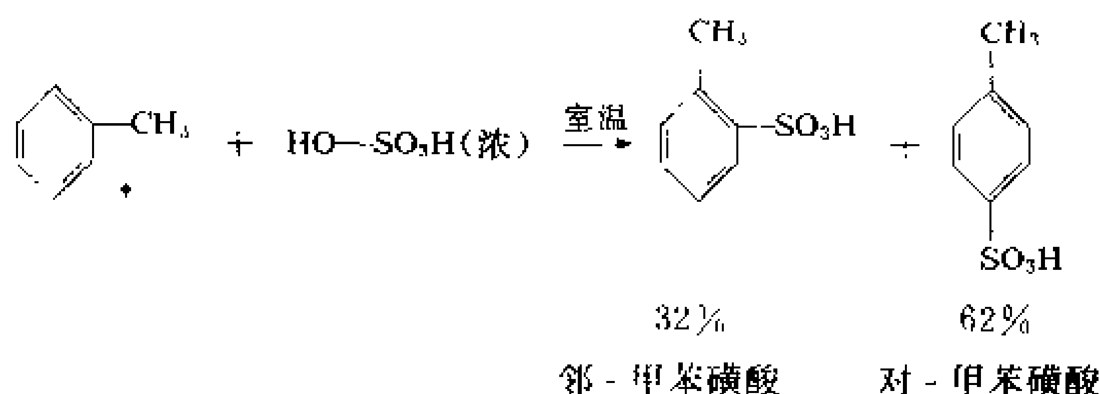
在制备磺酸时，一般是把它制成钠盐。即将磺化后的混合物倒入过饱和食盐水溶液中，磺酸的钠盐即可沉淀出来。



苯磺酸连续磺化要比苯磺化困难些，需在较高温度和发烟硫酸条件下进行反应，产物为间-苯二磺酸。

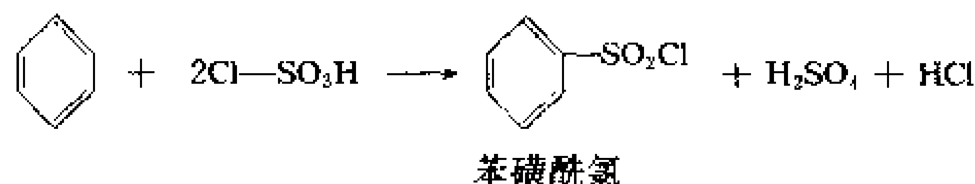


甲苯进行磺化要比苯容易得多，室温下即可发生反应。生成邻-和对-甲苯磺酸的混合物。



磺酸在水中溶解度很大，化合物中引入磺酸基可增加化合物在水中的溶解度。

氯磺酸（$ClSO_3H$）也是较强的磺化剂，苯与过量氯磺酸作用，可以在苯环上引入磺酰氯基（又叫氯磺酰基—SO_2Cl），生成苯磺酰氯（$C_6H_5SO_2Cl$）。



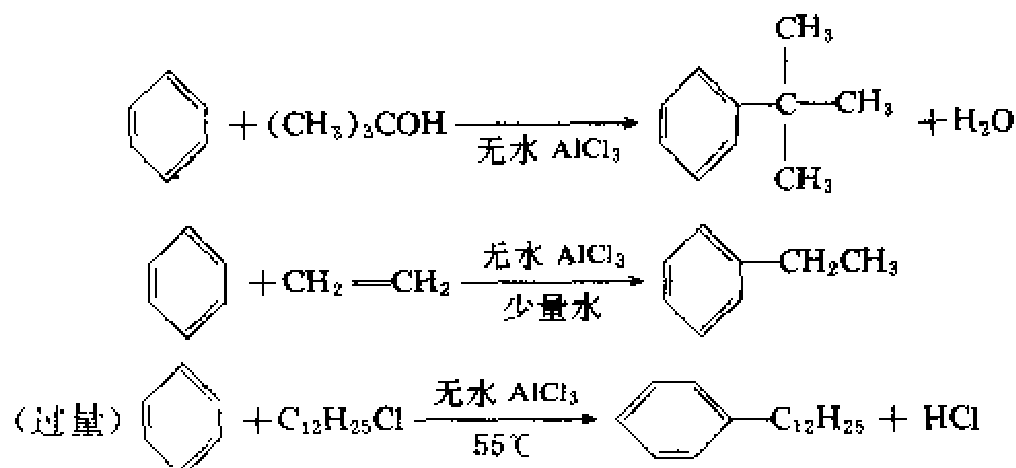
此反应称氯磺酰化反应。磺酰氯基中的氯原子非常活泼，因此通过苯磺酰氯可以制得一系列磺酸的衍生物。苯磺酰氯在染料、农药和医药上有广泛的应用。

(4) 付列德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应　是指在催化剂无水 $AlCl_3$ 等作用下，苯环上氢原子被烷基或酰基取代的反应。所以付-克反应包括苯环上的烷基化和酰基化的两种反应。

(i) 烷基化反应　苯环上氢原子被烷基取代的反应。例如

$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{\text{无水 } AlCl_3} C_6H_5\text{—}CH_2CH_2CH_3 + HCl \quad (31\sim35\%)$$

$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{\text{无水 } AlCl_3} C_6H_5\text{—}CH(CH_3)_2 + HCl \quad (65\sim69\%)$$



常用的烷化剂有卤烷、烯烃和醇。常用的催化剂有无水三氯化铝、三氯化铁、氯化锌和硫酸等，其中以无水 $AlCl_3$ 的活性最强。常用的溶剂有二硫化碳、石油醚、氯苯、硝基苯等。

如果苯环上已有硝基、羰基等强吸电子基时，就不能再进行烷基化反应，或使反应很难进行，因此硝基苯、氯苯不能烷基化，仅可在此反应中作溶剂使用(苯和 $AlCl_3$ 均可溶于硝基苯)。

烷基化反应也是亲电取代反应。

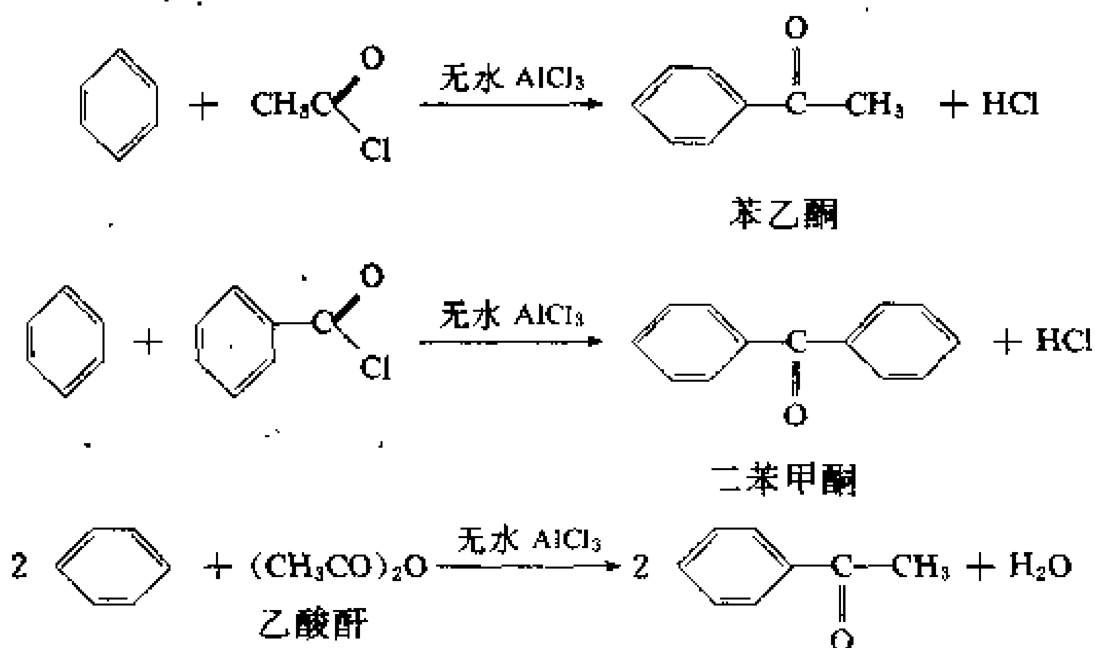
十二烷基苯用发烟硫酸在 40～45℃下进行磺化可得十二烷基苯磺酸，它的钠盐是市售洗涤剂的主要成分。由于苯磺酸钙和镁盐都能溶于水，故这种洗涤剂在软水或硬水中都有良好的去污能力。也可在泥浆中作表面活性剂(乳化、起泡)。

$$C_{12}H_{25}\text{—}C_6H_5 \xrightarrow[40\sim45^\circ C]{\text{发烟 } H_2SO_4} C_{12}H_{25}\text{—}C_6H_4\text{—}SO_3H \xrightarrow{NaOH} C_{12}H_{25}\text{—}C_6H_4\text{—}SO_3Na$$


十二烷基苯磺酸钠

(ii) 酰基化反应　　苯环上的氢原子被酰基取代的反应，称为酰基化反应，也称付-克酰基化反应，常用的酰基化试剂有酰卤、酸酐等。

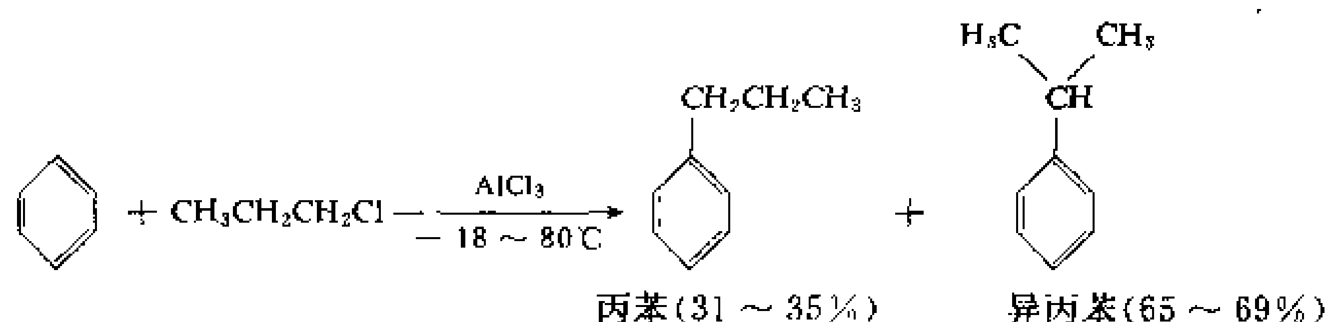
苯在无水 $AlCl_3$ 的催化作用下，与酰氯或乙酐作用，即生成苯的酰基衍生物——苯乙酮。



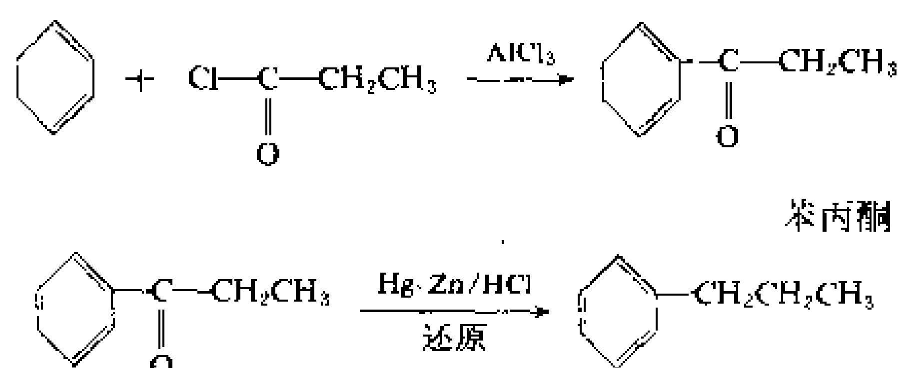
(iii) 烷基化和酰基化反应的异同点

相似之处：催化剂相同，反应历程相似，都属于亲电取代反应。

不同之处：一是当所用烷基化剂的烷基含三个或三个以上碳原子时，进行烷基化反应往往发生烷基异构化。例如：

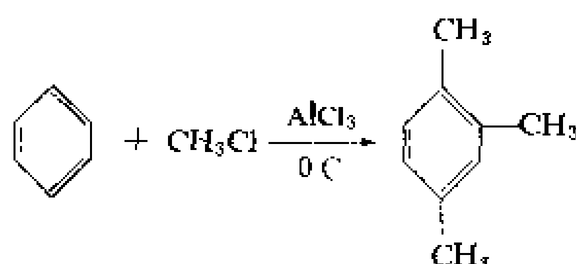


而酰基化反应中，酰基试剂分子中的烷基不发生异构化反应，因此当烷基化反应较难获得长直链烷基苯时，可以通过酰基化反应先合成芳酮，然后利用酮的羰基（ >C=O ）被还原成亚甲基的办法来制取长的直链烷基苯。例如：



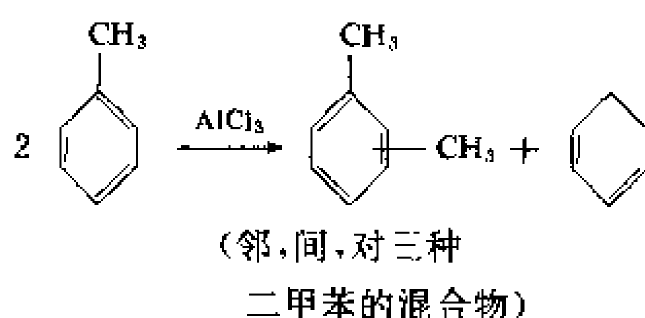
这后一反应叫克雷门生(Clemmenson)还原法。此反应的特点之一是羰基直接被还原成亚甲基。

二是烷基化反应往往不停留在一元取代的阶段，而是生成多元取代物。例如：

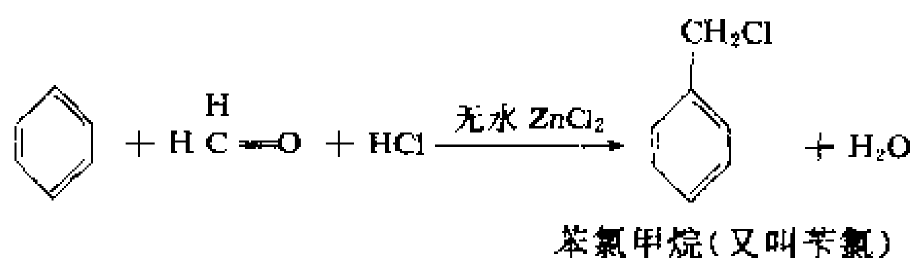


若想得到较多的一元取代产物，可采用加过量苯的方法。而酰基化反应则容易停留在生成一元取代物的阶段。

三是烷基化反应为可逆反应，故常有歧化反应发生，即两分子相同，烷基苯作用一分子脱烷基，另一分子增加烷基。例如：



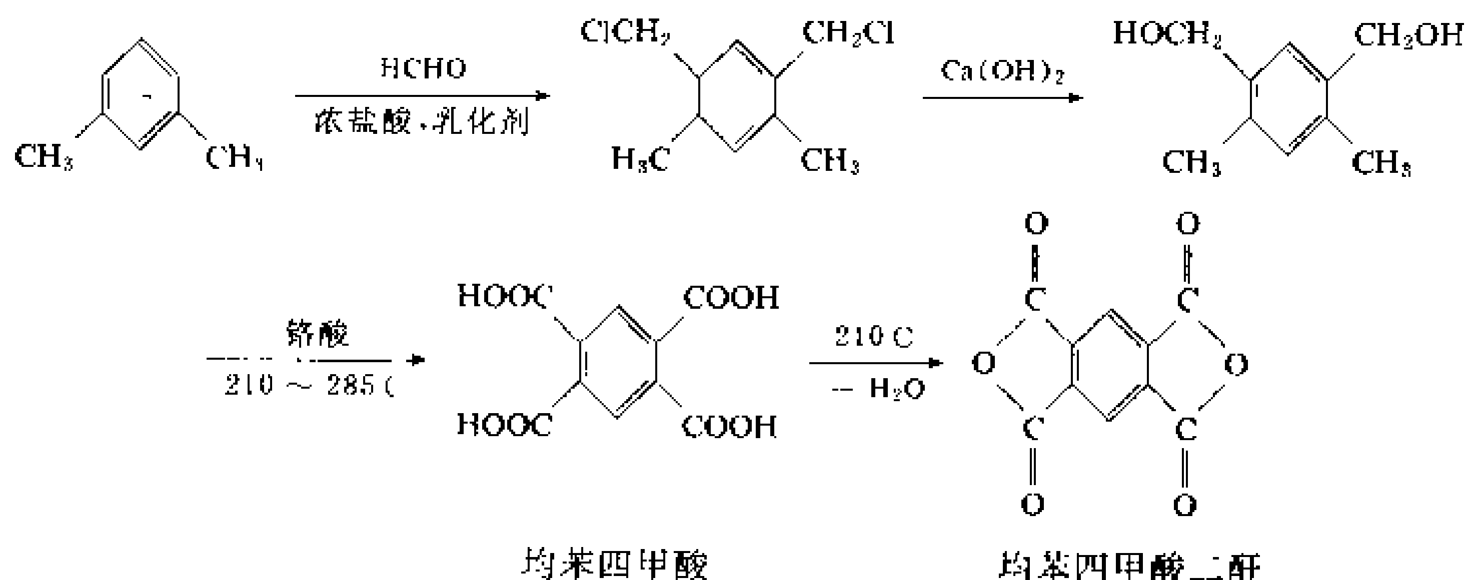
(5) 氯甲基化反应　在无水氯化锌的存在下，芳烃与甲醛及氯化氢发生作用，苯环上的氢被氯甲基—CH_2Cl 取代。这个反应叫做氯甲基化。在实际操作中，可用三聚甲醛(熔点 62℃)代替甲醛。例如将三聚甲醛、无水氯化锌和苯制成悬浮液，再将氯化氢通入此悬浮液中，即生成苯氯甲烷。



氯甲基化反应的应用很广，因为—CH_2Cl 可以顺利地转变为—CH_3，—CH_2OH，—CH_2CN，—CH=O 等，因此可以通过氯甲基化反应在苯环上引入这些基团。

从间二甲苯制造均苯四甲酸就可应用氯甲基化反应。

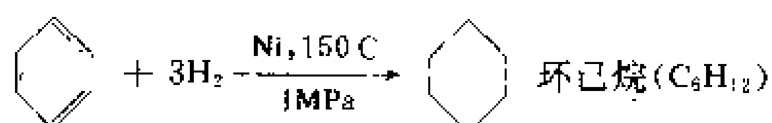
均苯四甲酸二酐是白色结晶，熔点 288℃，它与对苯二胺类缩聚可以制得聚酰亚胺高分子化合物为耐高温工程塑料。它也可用作环氧树脂、涂料的固化剂。



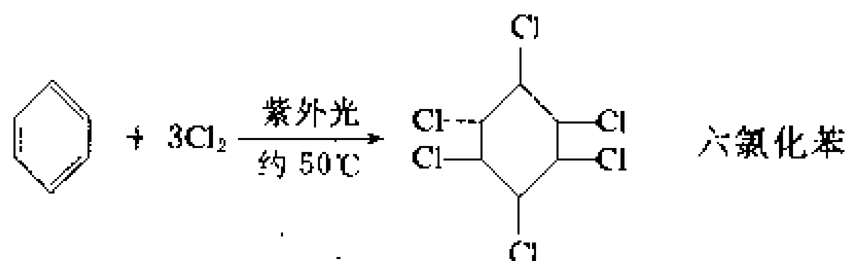
2. 加成反应

苯及其同系物与烯烃、炔烃相比，不易进行加成反应，但在一定条件下，仍可与氢、氯等加成，生成脂环烃或其衍生物。苯的加成不会停留在生成环己二烯或环己烯的阶段，这进一步说明苯环中六个 π 电子形成了一个整体，不存在三个孤立的双键。

苯在催化剂存在时，于较高温度或加压下才能加氢生成环己烷。环己烷为尼龙-6、尼龙-66 的原料。



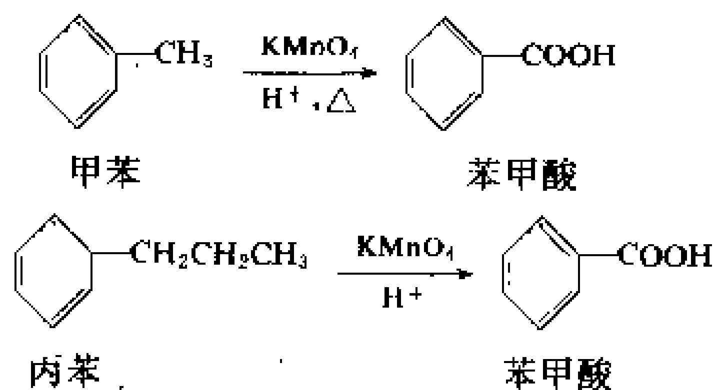
苯在紫外光照射下才能与氯反应生成六氯化苯($C_6H_6Cl_6$)。

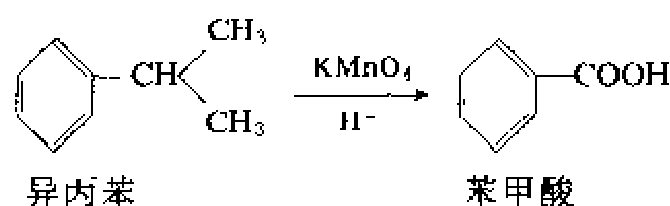


六氯化苯简称“666”。目前已知有八种异构体，只有 γ 异构体具有显著的杀虫作用，它的含量在混合物中占 18%左右。“666”是一种有效的杀虫剂，但由于它的化学性质稳定，残存毒性大，目前基本上已被高效的有机磷农药代替，1983 年起国务院决定不再生产“666”。

3. 氧化反应

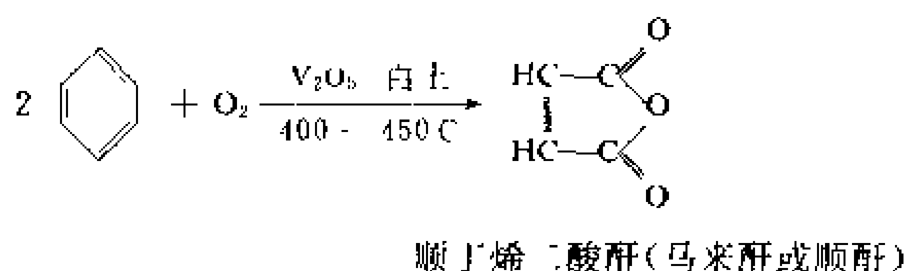
苯的同系物如甲苯或其它烷基苯(必具备 α-H)，与酸性高锰酸钾或重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)等强氧化剂作用，总是得到苯甲酸。例如：





由上列反应还可看出烷基比苯环容易被氧化，当与苯环相连的 α-碳上含 α-H 时，不管烃基链有多长，氧化产物均为苯甲酸。但当与苯环相连的 α-碳上无 α-H 时，例如叔丁基苯（），则侧链不易被氧化。

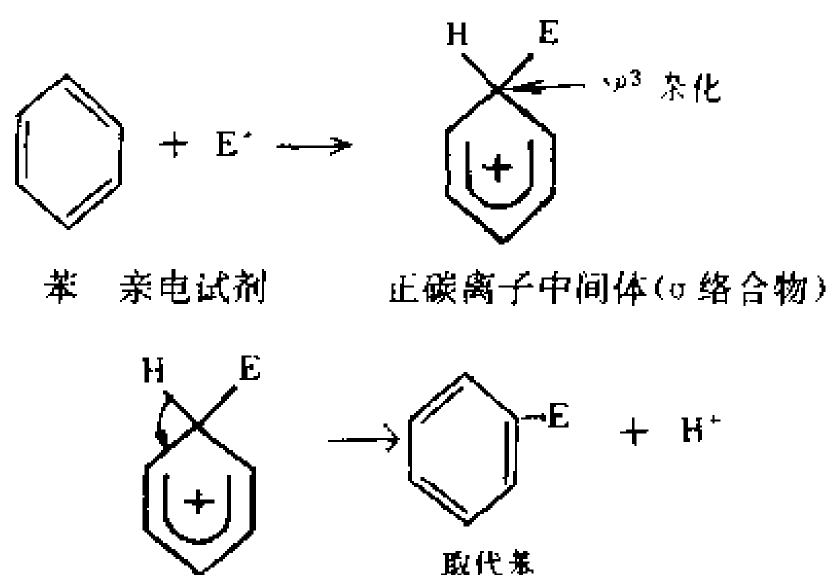
在较高的温度及特殊催化剂作用下，苯可被空气中的氧氧化开环，生成顺丁烯二酸酐。



顺丁烯二酸酐（马来酐或顺酐）

4-5 亲电取代反应历程

大量实验结果指出，苯及其同系物的取代反应是亲电取代反应。即亲电试剂进攻苯的 π 体系，形成一个离域的正碳离子，称为 σ 络合物。σ 络合物的生成，是亲电试剂从苯环的 π 体系中获得两个电子，而与苯环上的一个碳原子形成 σ 键。在 σ 键形成过程中，被亲电试剂进攻的碳原子，由原来的 sp^2 杂化轨道变成 sp^3 杂化轨道，它不再有 p 轨道，因此六个碳原子形成的闭合共轭体系被中断，环上剩余的四个 π 电子只在环上五个碳原子 sp^2 杂化轨道上运动，因此带上一个单位正电荷，为不稳定的缺电子共轭体系，称为正碳离子中间体，它的能量高于苯环，很容易从 sp^3 杂化碳原子上失去一个质子，又恢复成具有六个 π 电子离域的稳定闭合共轭体系——苯环。反应的最后结果生成了取代苯，其反应历程可简单表示如下：



前面介绍的硝化、磺化、烷（酰）基化、氯甲基化等均属于亲电取代反应，是苯环与缺电子亲电试剂（NO_2^+，$\overset{+}{S}O_3H$，R^+，X^+，$RC^+{=}O$，$\overset{+}{C}H_2Cl$）作用生成苯的相应衍生物。

下面列举两个实例加以说明：

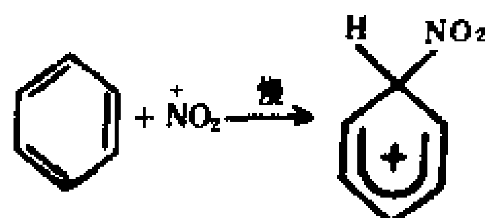
例 1 硝化反应的历程 当苯与热的浓硝酸作用时，生成硝基苯的速度很慢。若采用热的苯与浓硝酸和浓硫酸的混合物作用，则反应进行得很快。浓硫酸的存在，由于增加了硝酰正离子的浓度，使反应速度加快。硝酰正离子（NO_2^+）是一个亲电试剂（又叫缺电子试剂）。

缺电子试剂的生成：

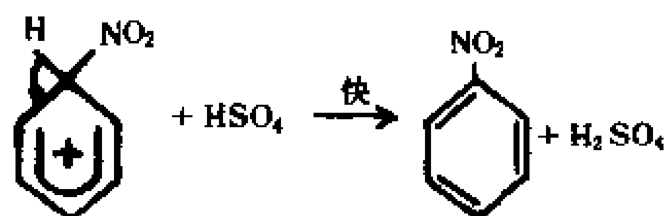


$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

缺电子试剂进攻苯环，生成正碳离子（σ 络合物）：

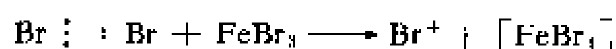


消去质子生成硝基苯：



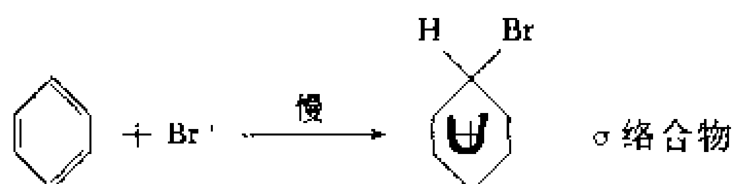
例 2 卤化反应的历程　无催化剂存在，苯与溴或氯并不发生反应，因此苯不能使溴的四氯化碳溶液褪色。然而，在催化剂（如 FeX_3、$AlCl_3$ 等）的存在下，苯与溴或氯容易发生亲电取代反应，生成较高产率的溴苯或氯苯。

缺电子试剂的生成：

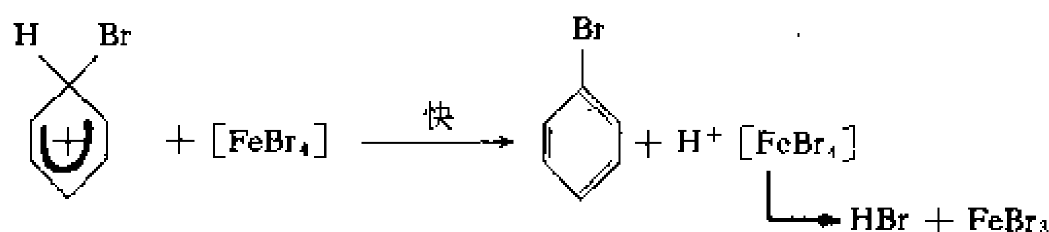


$$Br \vdots Br + FeBr_3 \longrightarrow Br^+ + [FeBr_4]^-$$

溴正离子进攻苯生成正碳离子（σ 络合物）：



消去质子生成溴代苯：



4-6　苯环亲电取代反应的定位规律

一、取代定位规律

从前面介绍的苯和甲苯等在苯环上的取代反应，我们可看出：

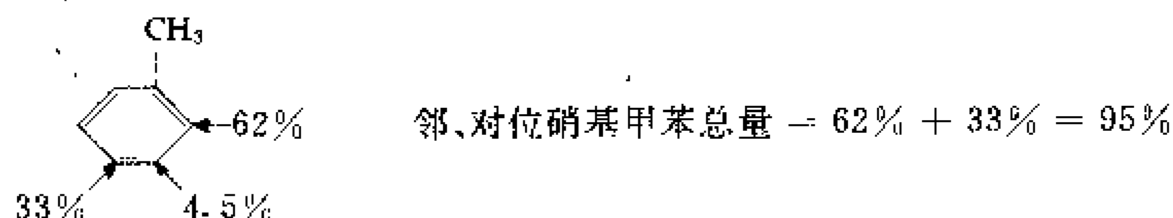
甲苯卤代、硝化、磺化等反应都比苯容易进行，新取代基主要进入邻、对位，主要产物有两种；

卤苯的卤代、硝基苯的硝化、苯磺酸的磺化反应等都比苯较难进行，新取代基主要进入间位，主要产物只有一种（卤苯例外仍进入邻、对位）。

由此可见，新取代基进入苯环的位置，是受苯环上原有基团影响的。这种原来已连在苯环上的基团如卤原子、甲基、硝基、磺酸基等都称为定位基。

凡能使邻位和对位产物总量达到反应产物总量 60%以上的这种定位基称为邻、对位定位

基。例如：甲苯比苯的硝化快 14 倍。甲苯硝化所得邻、对位产物比例如下：



凡能使间位产物达到反应产物总量的 40%以上的这种定位基称为间位定位基。例如硝基苯硝化

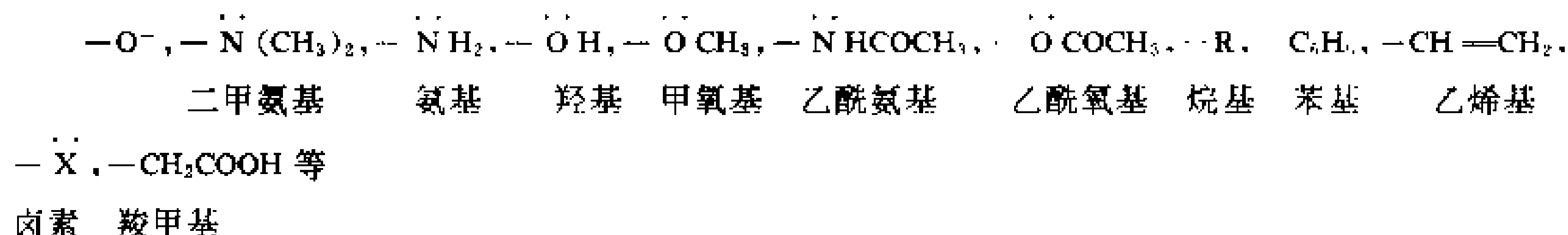


百分数表示生成物中各异构体所占的比例。

根据这个标准，可将常见的定位基归纳为下列两大类：

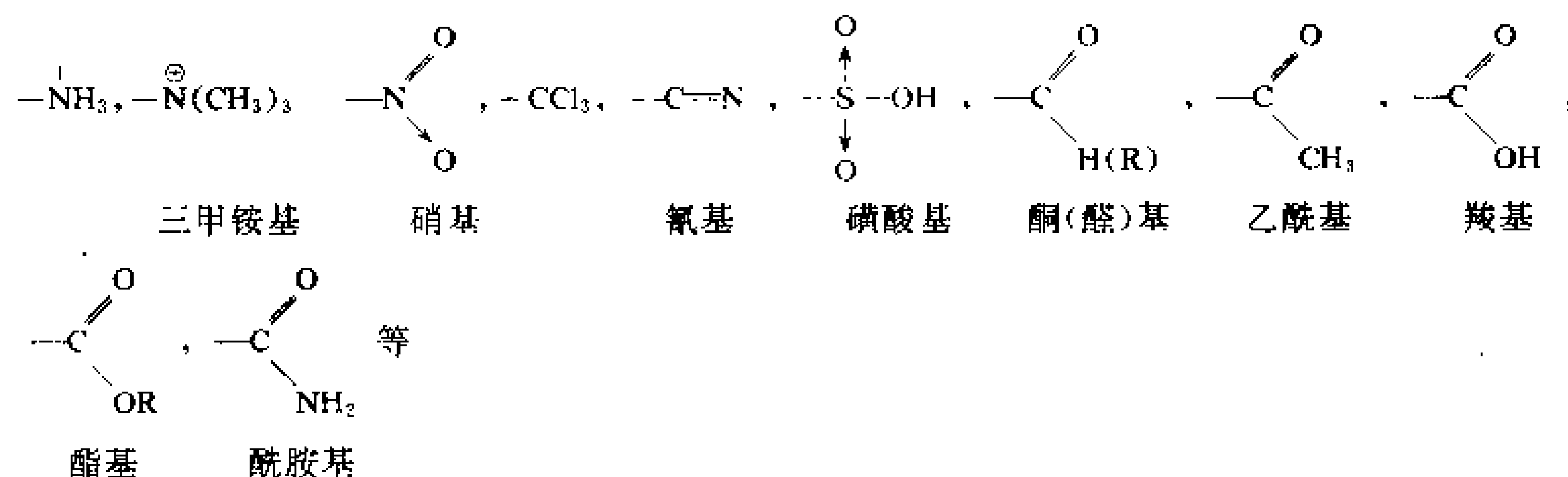
1. 邻、对位定位基

这类定位基使新取代基主要进入它的邻位和对位，并使取代反应较苯容易进行(可活化苯环，卤素例外)。邻、对位定位基在结构上的特征是：定位基中直接与苯环相连的原子不含双键或叁键(仅 $CH_2═CH—$ 乙烯基例外，属邻-对位定位基)，且多数都有孤电子对。常见的邻、对位定位基及其定位效应按下列次序递减：



2. 间位定位基

间位定位基使新取代基主要进入间位，并使苯环变得不活泼(钝化苯环)，取代反应较难进行。这类定位基在结构上的特征是：定位基中与苯环直接相连的原子以重键与电负性较强原子结合，或带有正电荷。常见的间位定位基及其定位效应按下列次序递减：



二、电子效应与定位规律

1. 电子效应

不同的基团(定位基)之所以有不同的定位效应及对苯环的致活或致钝作用，是由于它们的存在使苯环上电子云密度分布发生了改变所引起的。这种电子云密度的改变对物质性质的影响叫电子效应。电子效应可根据起作用的方式不同而分为诱导效应与共轭效应两种类型。共轭效应在第三章已阐述，在此仅讨论诱导效应。

由于分子中电负性不同的原子或基团的影响，整个分子中成键的电子云向着一个方向偏

移，使分子发生极化的效应称为诱导效应。例如丙烯分子中的诱导效应如下：



丙烯分子中，双键含氢较少的碳原子上连接着甲基（供电子基），它有向双键碳原子供电子倾向（因丙烯的偶极矩不等于零）。这一影响使双键上 π 电子云向双键的另一个碳原子偏移，结果双键含氢原子较少的碳原子带微正电荷（δ⁺），双键含氢原子较多的碳原子则带微负电荷（δ⁻）。这种诱导效应是分子本身结构决定的，与外界因素无关，叫做静态诱导效应。但当有极性介质或极性试剂（例如 HX）的外电场影响下，诱导极化便加强了，如：



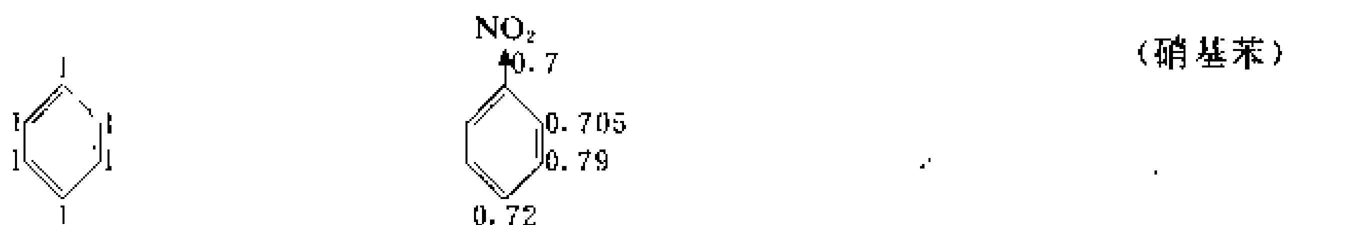
这种由于受极性介质或极性试剂的影响而深化了的诱导效应，叫做动态诱导效应。动态诱导效应不是分子内在的性质，如在尚未发生反应时把外电场移出，则动态诱导效应立即消失，所以动态诱导效应只在进行化学反应的瞬间才表现出来。

2. 取代定位规律的解释

定位基所以能决定新取代基主要进入苯环的位置，并影响反应的难易，这与取代反应的历程、以及苯环和定位基之间相互影响有关。苯的取代反应，主要是由试剂中带有正电荷的离子或基团（例如 NO_2^+、R^+、X^+ 等）进攻苯环上电子云密度较大的地方。所以这类反应都是亲电取代反应。

苯环和定位基之间相互影响往往通过诱导效应和共轭效应来体现，不仅使苯环的电子云密度降低或增加，并且还决定了苯环上电子云密度分布情况。现以几个典型的定位基对苯环取代作用影响为例，分述如下：

（1）硝基　硝基苯分子中 N 的电负性大于碳原子，因此表现出强的吸电子诱导效应（−I），另一方面硝基上的 π 键与苯环上大 π 键形成 π—π 共轭体系，使产生吸电子共轭效应（−C），二者效应的方向一致。上面这两种效应均使苯环上电子云密度降低，但程度不均等。邻、对位电子云密度降得最多，间位因同硝基隔开两个碳原子，根据共轭体系中电子云极性交替现象，间位的电子云密度降得最少。如以苯分子的各碳原子电荷密度为 1，则根据量子化学计算结果，硝基苯环上各碳原子的电荷密度分布如下图所示：



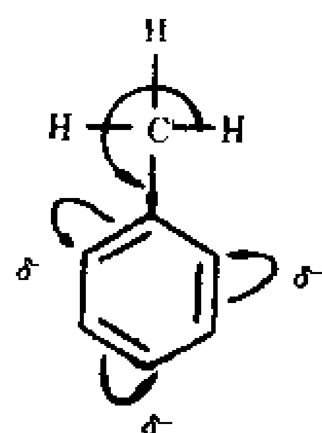
（硝基苯）

所以当带正电荷的离子或基团进攻硝基苯环时，往往是取代间位上的氢形成间位取代产物。故硝基为间位定位基，亲电取代时硝基苯比苯慢 10^9 倍。

磺酸基、氰基、羧基以及其它大多数间位定位基都具有类似硝基的效应。

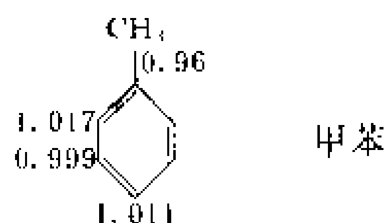
（2）甲基　甲基是供电子基（+I），具有静态供电子诱导效应，可增加苯环的电子云密度。同时甲基的 C—H 键的 σ 电子和苯环 π 电子形成了 σ—π 超共轭体系，对苯环起供电子作

用(+C)，因此 $\sigma-\pi$ 超共轭效应也使苯环活化。诱导效应和超共轭效应都使苯环的电子云密度增加。



(甲苯)

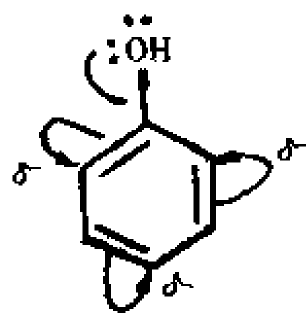
依据量子化学计算结果，甲苯环各碳原子上的电荷密度为：



甲苯

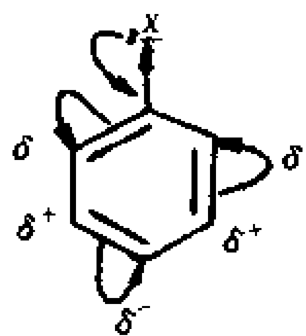
此式表明甲苯分子中甲基的邻、对位碳原子的电荷密度都大于苯，因此甲苯比苯易于发生亲电取代反应。亲电试剂 E^+ 主要进攻甲基的邻、对位，生成邻、对位产物。反应速度也比苯快。这也是苯的烷基化反应不能停留在一元取代的原因。

(3) 酚羟基　酚羟基(—OH)是吸电子基，产生吸电子诱导效应(—I)，使苯环上电子云密度降低，向—OH 方向转移。但羟基氧上的孤电子对能与苯环的 π 电子云形成 $p-\pi$ 共轭体系，具有供电子共轭效应(+C)，使氧上电子云往苯环方向转移。因此诱导效应与共轭效应是相矛盾的，但在反应时，动态共轭效应占主导地位(+C＞—I)，所以总的来说羟基(—OH)使苯环的电子云的密度增加，在邻、对位处增加得更多，所以苯酚亲电取代反应较易进行，反应速度比苯要快，并且主要产物是在羟基的邻、对位引入新取代基。与苯环直接相连的—$\ddot{N}H_2$、—$\ddot{N}R_2$、—$\ddot{O}R$ 等类似酚羟基。



(苯酚)

(4) 卤素　卤素虽然是邻、对位定位基，但卤素具有强的吸电子效应(—I)，可使苯环的电子云密度降低，钝化苯环。但卤素上的孤电子对能与苯环中 π 电子云产生 $p-\pi$ 供电子共轭效应(+C)，使电子云向苯环方向流动。在反应中受到亲电试剂进攻时，动态共轭效应起主导作用，使邻、对位产物为主要产物，但因卤素吸电子诱导效应很大，供电子共轭效应小，不足以抵消诱导效应引起的影响，净结果是降低苯环上电子密度，钝化了苯环，所以反应虽然在邻、对位进行，反应速度却很慢(氯苯硝化反应速度比苯慢 33 倍)。因此卤素虽然属于邻、对位定位基，但为致钝苯环的基团。



(卤苯)

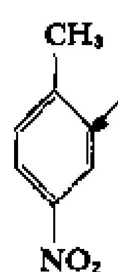
三、取代定位规律的应用

学习取代定位规律，不仅要懂得其规律，更重要的是用这个规律来预测反应的主要产物，以及如何选择合适的合成路线等。

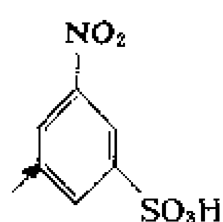
1. 预测反应的主要产物

苯的一元取代产物的定位规律，前面已作了介绍，下面着重叙述苯的二元取代产物的定位规律，从而预测反应后的主要产物。苯环上已有两个取代基时，第三个取代基进入的位置则由原有两个取代基来决定。一般可能有以下几种情况：

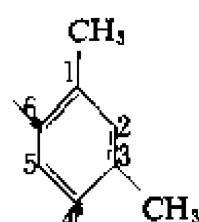
(1) 两个取代基的定位效应一致时，第三个取代基进入位置由原取代基定位规则来决定。如：



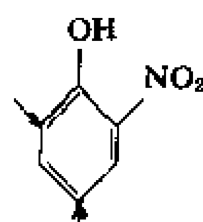
(1)



(2)



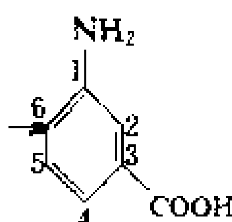
(3)



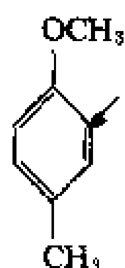
(4)

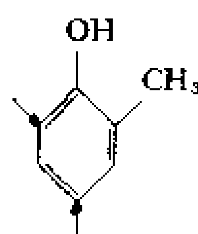
（箭头表示取代基进入的位置）

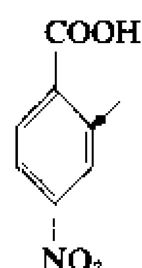
有时也受到其他因素的影响，例如(3)式所示，由于空间位阻效应的影响，两个甲基之间的位置很难进入取代基，尽管这个位置是两个甲基的邻位，但主要产物仍在箭头所指之 4 和 6 处。间氨基苯甲酸进行取代反应时，主要得到 6 位取代物，2 及 4 位取代物较少，此也是由于具有较大体积的—COOH 产生空间位阻效应造成。



(2) 两个同类取代基定位效应不一致时，第三个取代基的位置主要由定位效应强的取代基所决定的。例如：

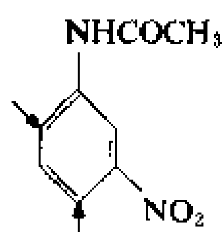




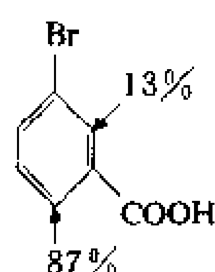


$-OCH_3 > -CH_3$　　$-OH > -CH_3$　　$-NO_2 > -COOH$

(3) 当两个取代基属于不同类型时，第三取代基进入位置一般由邻、对位基决定。例如：



间-硝基-乙酰苯胺

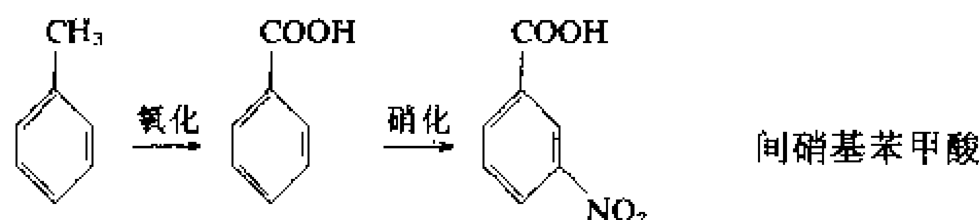


$-NHCOCH_3 > NO_2$　　$Br > -COOH$

2. 选择合适的合成路线

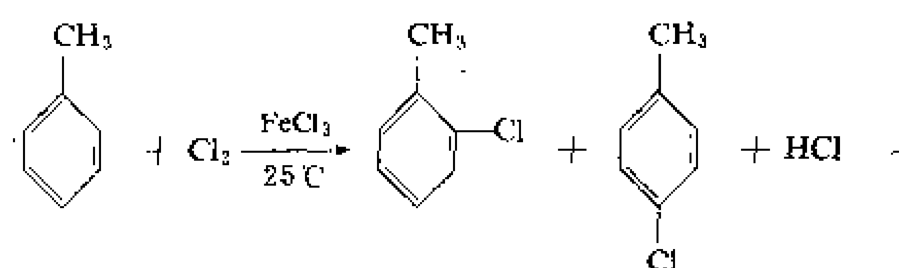
此项应用很重要，因路线合适可得到较高的产量和避免复杂的分离手续。

例 1　从甲苯合成间-硝基苯甲酸，要采用硝化、氧化两种反应。但从合成路线来说，究竟先硝化，还是先氧化？根据定位规则，选用先氧化后硝化的合成路线是较合理的。



如果选用先硝化后氧化的合成路线，结果只能得到邻-硝基苯甲酸和对-硝基苯甲酸的混合物。

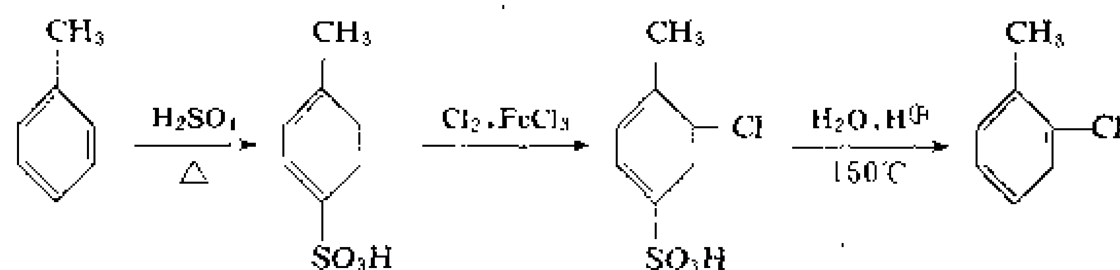
例 2　由甲苯合成邻-氯甲苯时，若将甲苯和氯直接反应，必然生成邻-氯甲苯和对-氯甲苯的混合物。



邻-氯甲苯(58%)　　对-氯甲苯(42%)

沸点　159℃　　　沸点　162℃

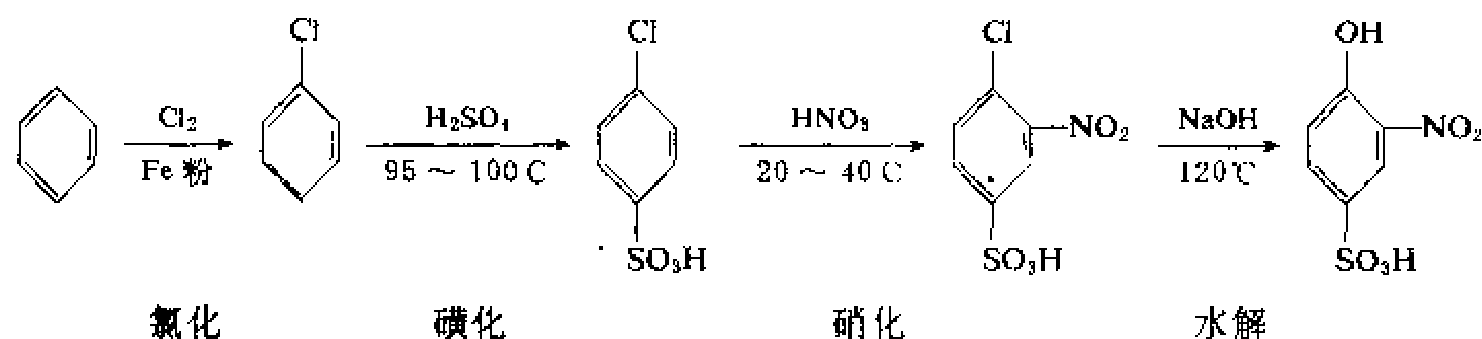
由于两者产率相差不大，同时沸点比较接近，这样在生产中既浪费原料，而且异构体分离也很困难。因此工业生产中为了制得纯的邻-氯甲苯，则是将甲苯先进行磺化，利用位阻效应，以磺酸基来封闭甲苯的对位，然后再进行氯代，使氯原子只能进入甲基邻位，最后水解将磺酸基去掉，获得纯邻-氯甲苯。



间-氯-对甲基苯磺酸　　邻-氯甲苯

例3　由苯合成间硝基对羟基苯磺酸，此物为活性染料的中间体。此中间体有三个取代基(—OH，—NO_2，—SO_3H)，其中—SO_3H 和—NO_2 可以直接通过磺化、硝化分别引入苯环，—OH 则要通过—Cl 的水解来引入(卤代芳烃水解成酚)。因此合成时需要经过氯化、磺化、硝化、水解四步反应。

反应第一步是氯化，因为硝基、磺酸基为间位定位基。另外氯苯水解比较困难，假如在氯原子的邻位、对位有间位定位基时，这个水解反应容易进行。所以第二步反应为磺化或硝化。究竟先进行磺化，还是硝化？前面已谈到，磺化反应在较高温度条件下进行时反应产物以对位为主。若氯苯磺化在 100℃进行，则几乎都生成对氯苯磺酸，此正是我们需要的，所以第二步引入磺酸基为好。如果先硝化，将产生邻、对位两种异构物，此降低产率，而且分离麻烦。合成出对-氯苯磺酸后，进行硝化。由于对氯苯磺酸分子中的—Cl 和—SO_3H 的定位效应一致，故—NO_2 进入—Cl 的邻位(亦是—SO_3H 的间位)。最后水解。从上面分析可以看出，合成活性染料中间体的步骤应为氯化→磺化→硝化→水解。反应式列于下面：



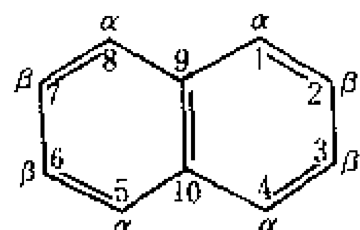
4-7　稠环芳烃

一、萘

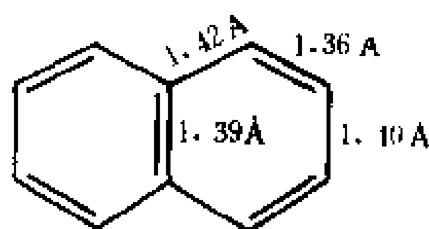
萘为无色发光片状晶体，熔点 80.6℃，沸点为 218℃，有特殊气味，挥发性极强并易升华，不溶于水。萘为重要的化工原料，广泛应用于染料工业和高分子工业。市售防蛀剂(卫生球)系

用萘压制的。

萘是稠环芳烃中最简单的一个。分子式为$C_{10}H_8$。从它的碳和氢的比例来看，应是不饱和的化合物，但其化学性质与苯相似。萘是由两个苯环共用两个碳原子而成。萘也是平面结构。分子中每个碳原子也是以sp^2杂化轨道与相邻的碳原子及氢原子的原子轨道重叠而成σ键。十个碳原子与八个氢原子在同一平面上，每个碳原子还有一个电子在p轨道内。这时对称轴相互平行的p轨道在侧面互相重叠，形成一个闭合共轭体系。苯的离域能为$151kJ \cdot mol^{-1}$，而萘为两个苯环，其离域能仅$255kJ \cdot mol^{-1}$。可见萘的芳香性不如苯，因此它比苯更易发生取代、氧化、加成等反应。结构式在1、4、5、8四个位置的碳原子是等同的，叫α位，2、3、6、7四个位置的碳原子也是等同的，叫β位。α碳上电子云密度高于β碳，因此亲电取代反应多发生在α位上，如下图所示。结构式可用 或 来表示。



萘分子中碳原子位次

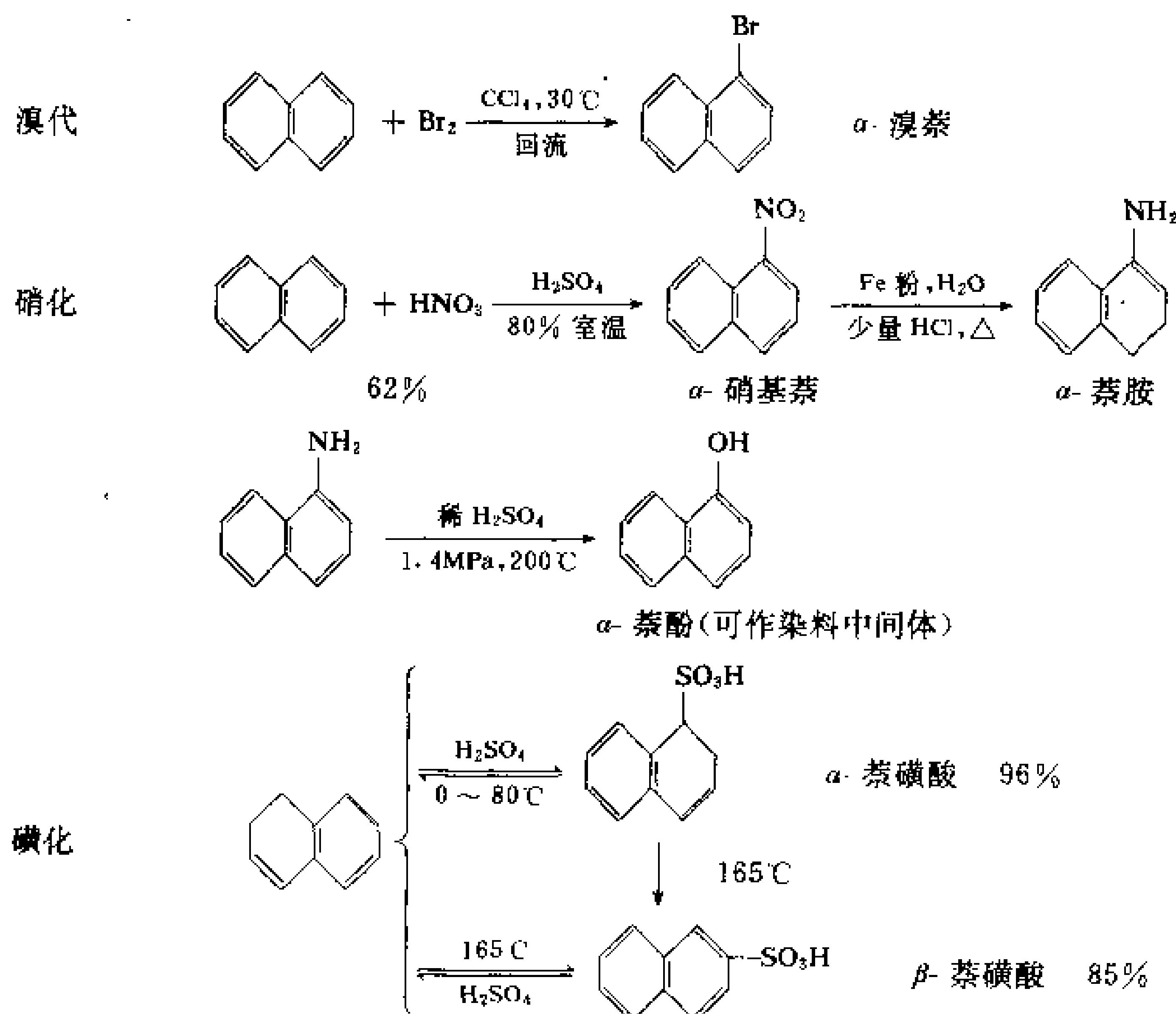


萘分子键长（Å）

萘的化学性质及其衍生物　　萘的化学性质似苯起亲电取代反应，但比苯更易发生氧化、加成、取代等反应。

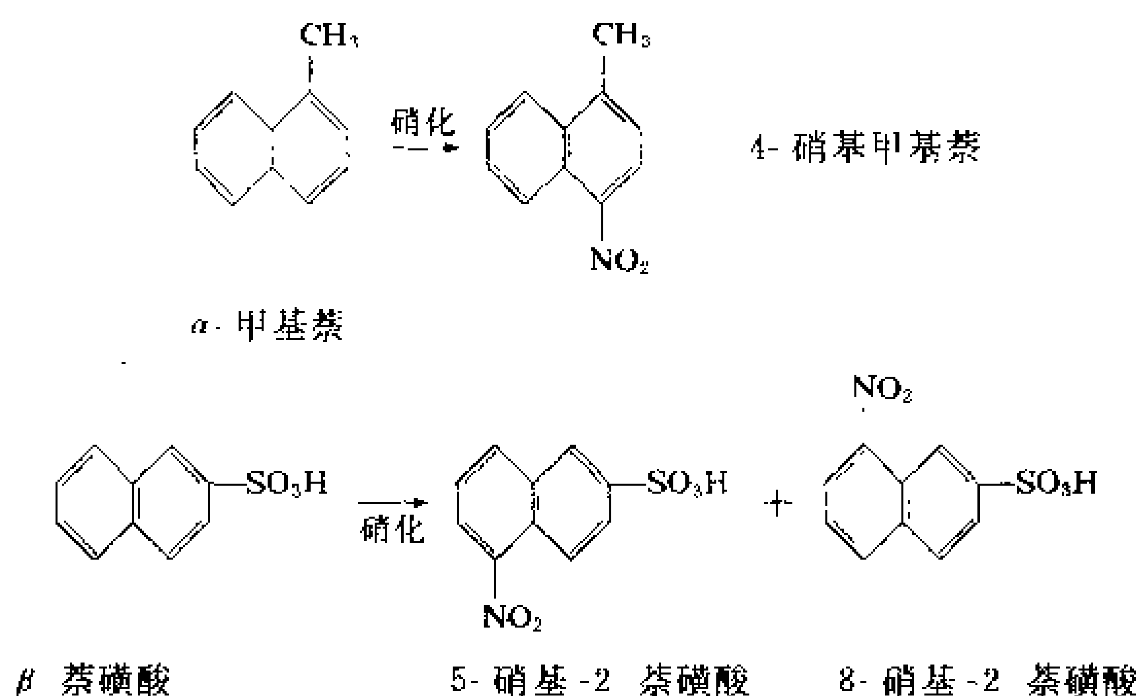
1. 取代反应

由于α位上电子云密度较大，所以亲电取代反应一般都发生在α位上。



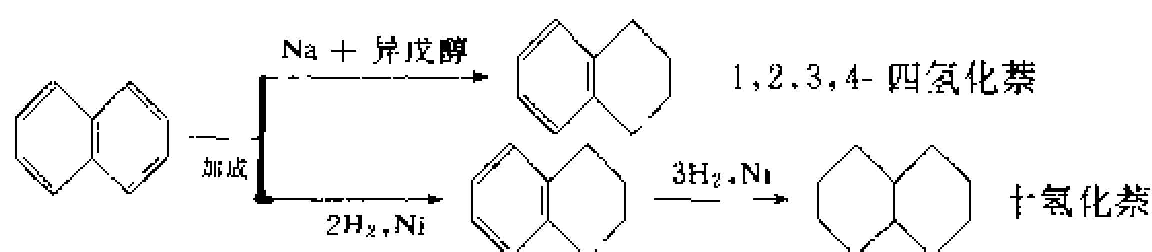
萘环上的取代规律：萘的一元取代物再进行取代反应时，第二个取代基进入萘环的位置取决于原有取代基性质。由于α位活泼，在一般情况下，第二取代基容易进入萘环上的α位(1、4、

5,8 位)。例如：



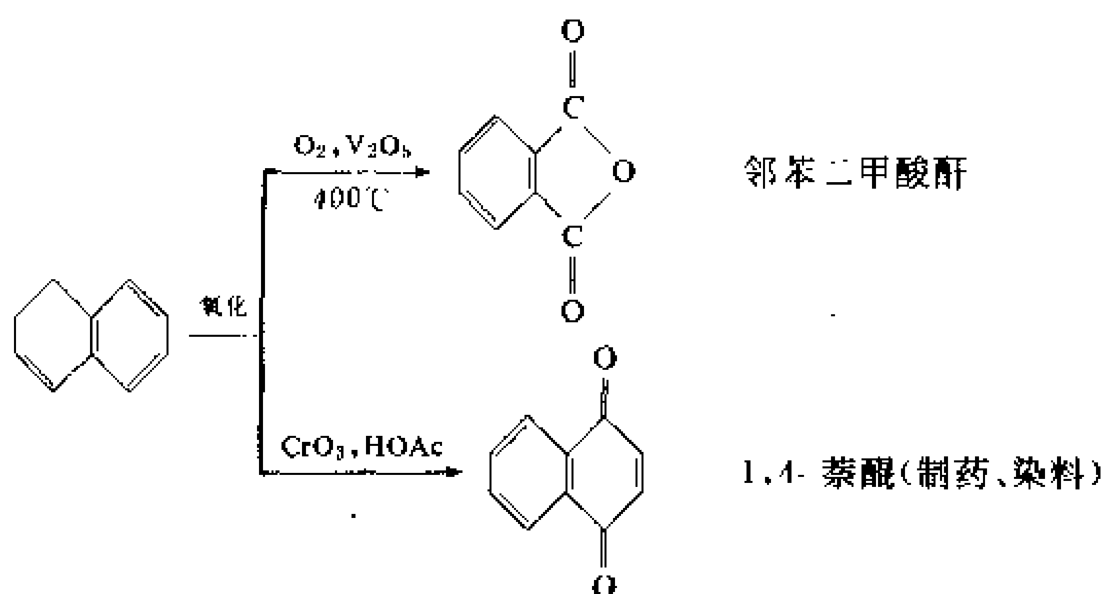
2. 加氢

萘比苯容易发生加成反应，用氢还原成四氢化萘或十氢化萘，它们是高沸点溶剂，能溶解硫磺、蜡、树脂、脂肪。常用于油漆工业。



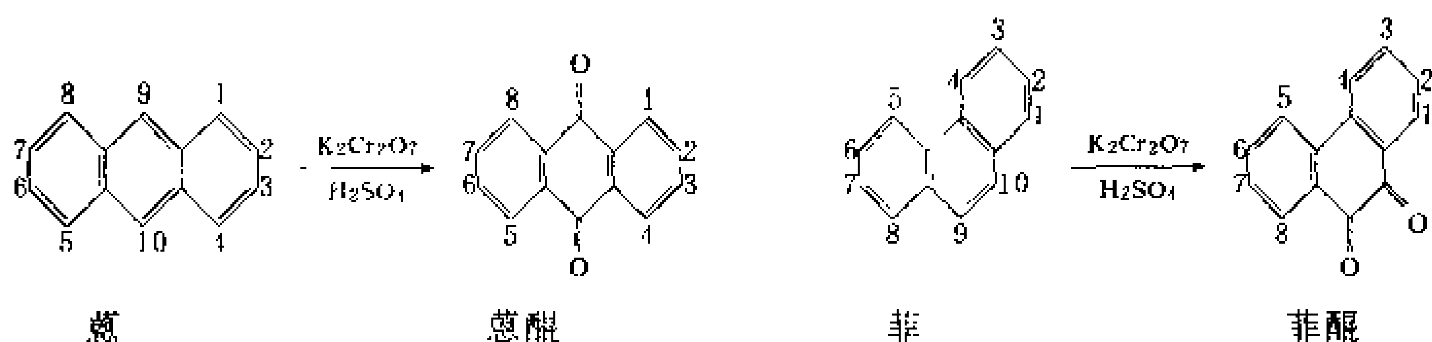
3. 氧化反应

萘比苯容易氧化，随条件不同产物也不同。

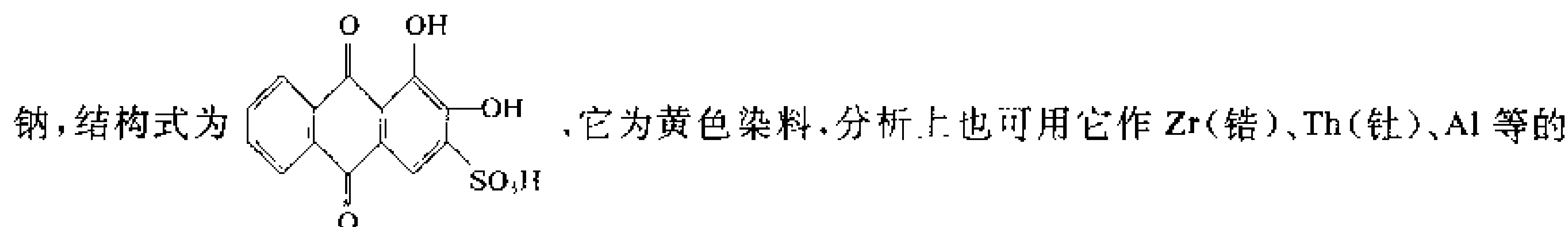


二、蒽和菲

蒽和菲的分子式都是 $C_{14}H_{10}$，它们都由三个苯环稠合而成，互为同分异构体。蒽为直线稠合，菲为角式稠合。分子中所有的原子都在同一平面上。与萘相似也形成闭合的共轭体系（ 蒽， = 菲），由 14 个 π 电子组成离域大 π 键。蒽的离域能为 $351.8kJ \cdot mol^{-1}$，菲的离域能为 $385kJ \cdot mol^{-1}$。由于环上电子云密度分布不完全平均化，所以碳碳键的键长也不相同，发生亲电取代反应时，以 9、10 位(γ 位)最活泼，而且更容易进行加成和氧化反应。例如氧化剂($K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$)可氧化蒽成蒽醌，菲被氧化成菲醌。

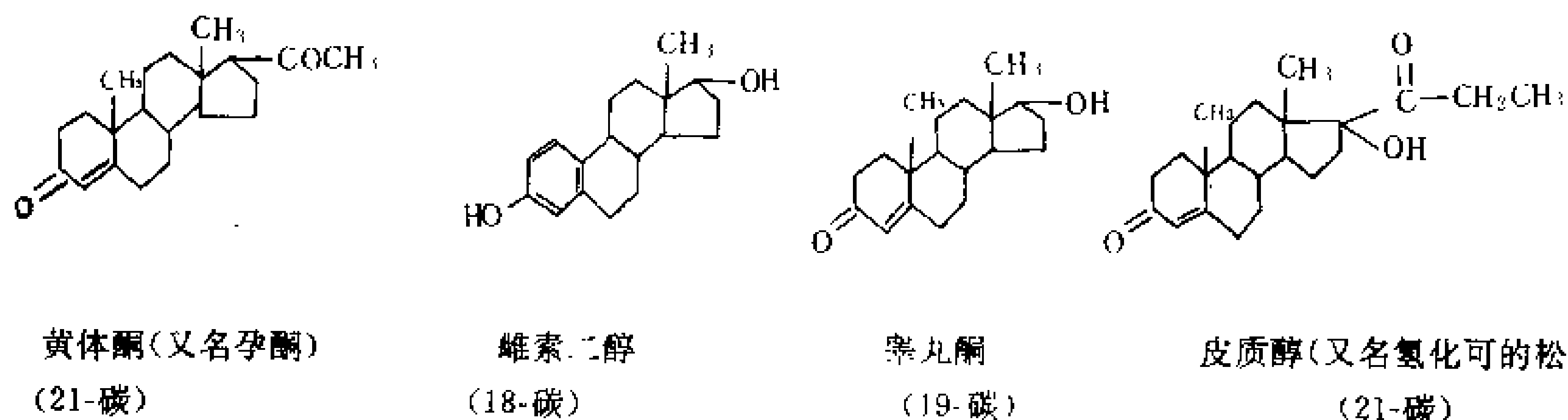


蒽　　　　蒽醌　　　　菲　　　　菲醌

蒽醌为合成蒽醌染料的母体、例茜素磺酸钠，又叫茜素红，学名为 1,2-二羟基蒽醌-3-磺酸钠，结构式为 

、它为黄色染料，分析上也可用它作 Zr(锆)、Th(钍)、Al 等的测定试剂。

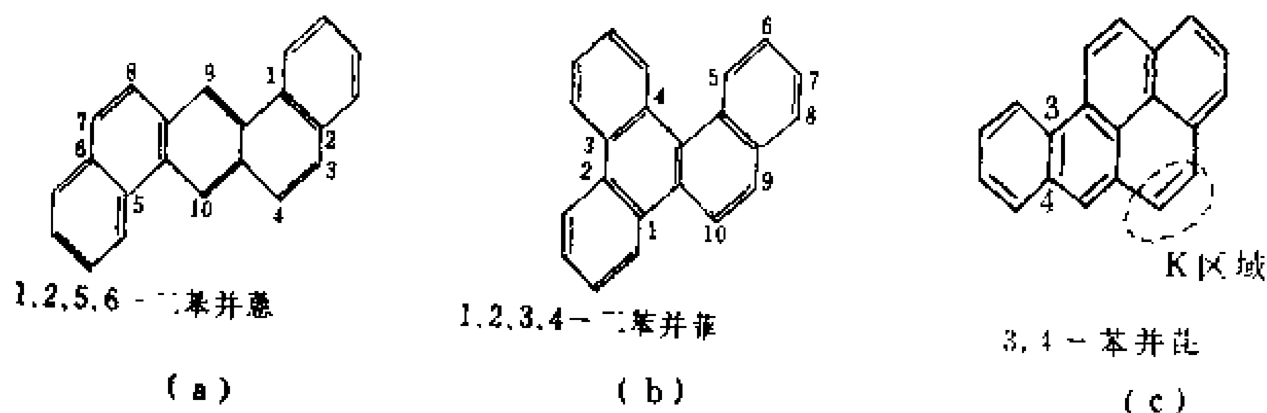
菲醌用作农药，可防治小麦赤霉病和黑腥病。菲在生理上具相当重要性，例性激素，肾上腺，皮质激素等均由菲氢化衍生出来。



黄体酮(又名孕酮)（21-碳）　　雌素二醇（18-碳）　　睾丸酮（19-碳）　　皮质醇(又名氢化可的松)（21-碳）

*三、致癌烃

一些含有四个或四个以上苯环稠合而成稠环烃为致癌烃。最初在从事煤焦油的工作人员中发现皮癌。在石油以及烟草的烟雾中或某些食物中也含有一些致癌物质。例如二苯并蒽、二苯并菲、3,4-苯并芘等均属致癌活性较强的物质。



1,2,5,6－二苯并蒽 (a)　　1,2,3,4－二苯并菲 (b)　　3,4－苯并芘 (c)

有人认为致癌烃活性与分子某区域的总电荷密度有关。例如 3,4-苯并芘的致癌活性随分子中 K 区域总电荷密度增加而增大，说明在致癌过程中是由 K 区域的键直接参加细胞内的生物化学反应而进行的。

4-8 非苯系芳烃

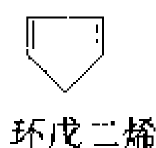
一、休克尔(Hückel)规则

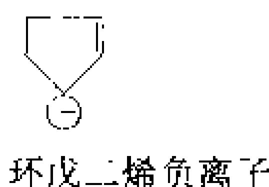
1931 年 E. Hückel 用分子轨道法计算了单环多烯烃的 π 电子能极，从而提出了一个判断芳香体系的规则，叫休克尔规则。简述为："凡含有 $4n+2$ 个 π 电子的平面环状化合物都具有芳香性。"式中 $n=0,1,2,3,4\cdots$ 等整数。例苯 $n=1$，萘 $n=2$，其中 π 电子数分别为 6 与 10，且环上碳原子处在同一平面上，符合休克尔规则，都具芳香性。依据休克尔规则，一些不含苯环的环状碳氢化合物只要环共平面，π 电子数符合 $4n+2$ 规则，则仍具芳香性，它们叫非苯芳烃。

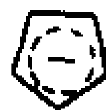
二、非苯系芳烃

1. 环戊二烯负离子( )

环戊二烯没有芳香性(仅 4 个 p 电子)，但当它与碱金属作用获得一个电子形成环戊二烯负离子时($C_5H_5^{\ominus}$)，由于具备 6 个 π 电子(6 个 p 电子)，且环共平面，可形成闭合共轭大 π 键，从而符合 $4n+2$ 规则，具有芳香性(具相对的电子稳定性)。

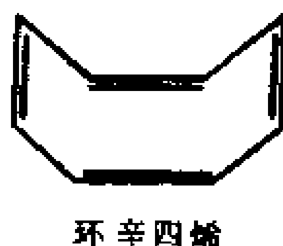

环戊二烯


环戊二烯负离子



2. 环辛四烯负二价离子

环辛四烯 π 电子数为 8，不符合 $4n+2$ 规则，另外八个碳原子不共平面，而是盆式构型，所以没有芳香性。但在四氢呋喃溶剂中加入碱金属 K 后，它夺得 2 个电子形成负二价的离子，使原来不共平面盆式结构转为共平面的正八边形，而 π 电子数由 8 变为 10 个，符合 $4n+2$ 规则，从而使体系具备了芳香稳定性。


环辛四烯

3. 环庚三烯正离子 　$C_7H_7^{\oplus}$

环庚三烯与溴作用，再加热除去 HBr，可得离子型溴代环庚三烯。由溴负离子和环庚三烯正离子组成。环庚三烯正离子是含六个 π 电子且离域分布在七个碳原子形成的环平面上，各碳碳键等长，各碳原子轨道均为 sp^2 杂化，符合休克尔规则，因而具有芳香稳定性。

对于符合 $4n+2$ 规则，目前仅知道 $n\leqslant 6$ 的单环平面共轭分子具有芳香性，若 $n>7$ 以及稠环的复杂分子，尽管符合 $4n+2$ 规则，则不一定具备芳香性。

第五章　卤代烃

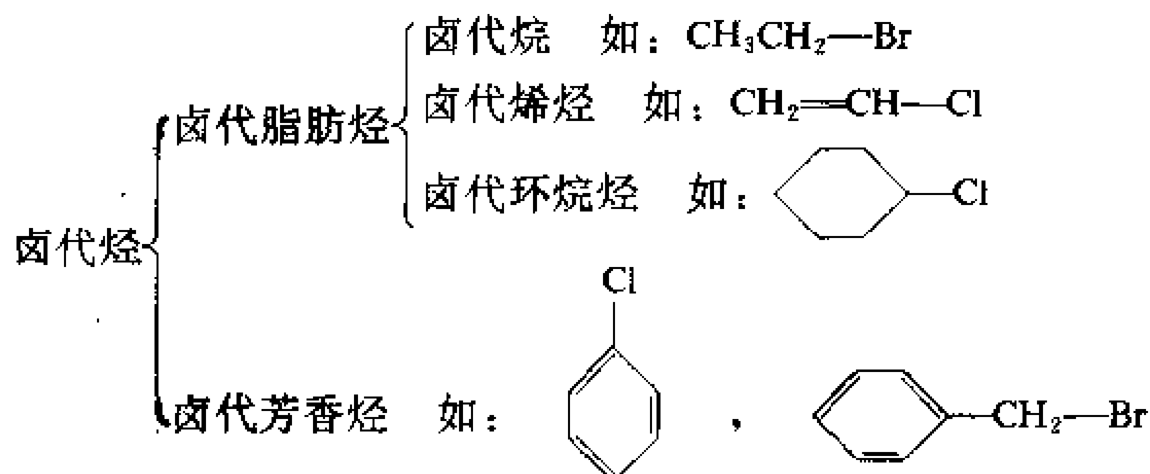
烃类的氢原子被卤原子取代后的产物叫卤代烃。一般用 R—X 表示。卤原子是这类化合物的官能团。卤代烃的烃基可以是脂肪烃(包括饱和脂肪烃、不饱和烃、脂环烃)基，也可以是芳香烃基。卤原子一般是氯、溴、碘原子(氟代烃的制法、性质、应用都比较特殊，本章不予讨论)。卤代烃分子中卤原子的数目可以是一个，也可以是几个。

一般说来，卤代烃的化学性质比较活泼，能发生许多化学反应而转化成其它类型的化合物，因此卤代烃在有机合成上起着重要的作用。卤代烃本身可以作溶剂、农药、致冷剂、灭火剂等。

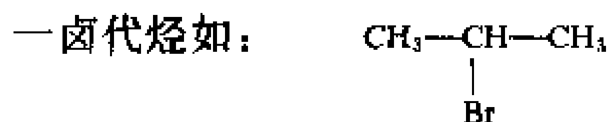
5-1　分类和命名

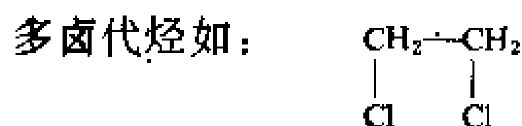
一、分类

根据卤代烃中烃基的不同，可以分为卤代脂肪烃(包括卤代烷、卤代烯烃、卤代环烷烃…)和卤代芳香烃。



根据卤代烃分子中卤原子的数目不同，可以分为一卤代烃和多卤代烃。

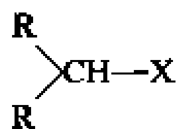
一卤代烃如：

多卤代烃如：

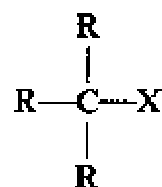
根据与卤原子相连接的碳原子的类型，可以分为伯卤代烃(第一卤代烃)，仲卤代烃(第二卤代烃)，叔卤代烃(第三卤代烃)。如：



伯卤代烃
(第一卤代烃)



仲卤代烃
(第二卤代烃)



叔卤代烃
(第三卤代烃)

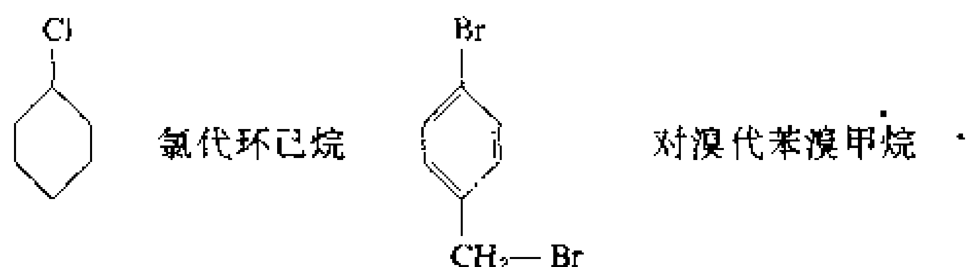
二、命名

简单的卤代烃一般采用普通命名法，以相应的烃称为卤(代)某烃。如：

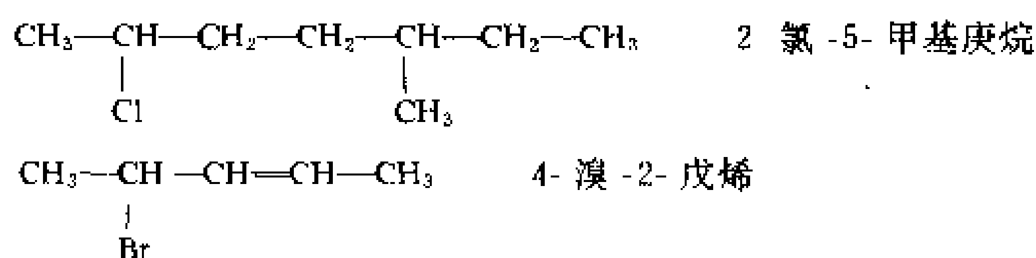
$CH_3—Cl$ 氯（代）甲烷，$CH_3CH_2—Br$ 溴（代）乙烷，$CH_3—\underset{I}{CH}—CH_3$ 碘代异丙烷，

$CH_2═CH—Cl$ 氯乙烯，$CH_2═CH—CH_2—Cl$ α-氯丙烯。

卤代脂环烃和卤代芳香烃则分别以脂环烃和芳香烃为母体、卤原子作为取代基来命名。如：



复杂的卤代烃一般采用系统命名法。把卤代烃作为母体烃的衍生物，依照烃的命名法编号，取含卤原子最长的碳链作主链，然后把卤原子的位置(最小)、数目和名称依次写在母体烃名称的前面。不饱和卤代烃通常选择含不饱和键的最长碳链作主链，这个主链也要包含与卤原子相连的碳原子。编号时要使不饱和键的位次最小。例如：



5-2　物理性质

在常温常压下氯甲烷、氯乙烷、溴甲烷是气体，其余是液体或固体。一卤代烷的沸点随着碳原子数目增加而升高。碳原子数目相同的一卤代烷中，氯代烷的沸点最低，其次是溴代烷，而碘代烷的沸点最高。溴代烷、碘代烷及多卤代烷的相对密度都大于1。卤代烷不溶于水，能溶于大多数有机溶剂。卤代烷沾在铜丝上燃烧时，产生绿色火焰，可作为定性鉴定卤原子方法。卤代烷和卤代芳烃有香味，但它们蒸气有毒(皮肤吸收)，使用时尽量避免中毒。

表 5－1　一卤代烷的物理常数

烃　基	氯　化　物		溴　化　物		碘　化　物	
	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})
$CH_3—$	−24.2	0.916	5	1.732	43	2.279
$CH_3CH_2—$	12.5	0.898	38	1.140	72	1.933
$CH_3CH_2CH_2—$	47	0.890	71	1.335	102	1.747
$CH_3\underset{\vert}{C}HCH_3$	34.8	0.859	59.4	1.310	89.5	1.705
$CH_3(CH_2)_2CH_2—$	78.5	0.884	102	1.276	103	1.617
$CH_3\underset{\vert}{C}HCH_2CH_3$	68.3	0.871	91.2	1.258	120	1.595

续表 5－1

烃　　基	氯化物		溴化物		碘化物	
	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})
$(CH_3)_3C$—	51	0.840	73	1.222	100 分解	1.5710
$CH_3(CH_2)_3CH_2$—	108	0.881	130	1.223	157	1.517
CH_2═CH—	－14	0.910	16	1.493	56	1.539
CH_2═CH—CH_2—	45	0.938	71	1.398	103	1.848
环己基—	142.5	1.000	165	1.336		1.624
C_6H_5—CH_2—	179	1.102	201	1.438	93	1.734
CH_2X_2	40	1.336	99	2.49	180 分解	3.325
CHX_3	61	1.489	151	2.89	升华	4.008

5-3　化学性质

一、亲核取代反应

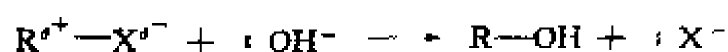
由于卤代烷分子中卤原子的电负性很强，所以一卤代烷是极性分子。C—X 共价键的一对共用电子偏向卤原子，使碳原子上带有部分正电荷，卤原子上带有部分负电荷 $C^{\delta+}—X^{\delta-}$。卤代烷中的卤原子在外界试剂的作用下，容易以离子形式(X^-)离去。从广义酸碱概念看，卤原子是一个弱碱(提供电子对)。卤原子很容易被较强的碱(如 :OH^-，:OR^-，:NH_3，CN^-)取代。这些较强的碱都可以提供一个电子对，与烷基中带部分正电荷的碳原子共享形成新的共价键。



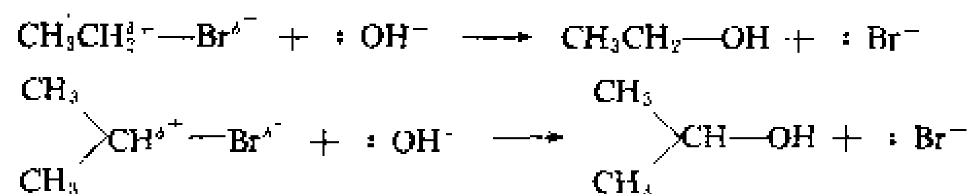
在以上反应中碱性较强的，提供电子对的试剂(:Z^-)叫亲核试剂(因为它具有亲核性)。由亲核试剂进攻而引起的取代反应叫亲核取代反应。产物中的卤原子叫离去基团。亲核取代反应是卤代烷的典型反应。

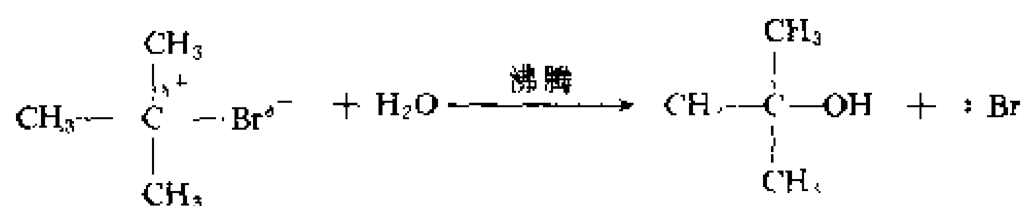
1. 水解

卤代烷与碱的水溶液进行的水解反应是往分子中引入羟基的方法之一。

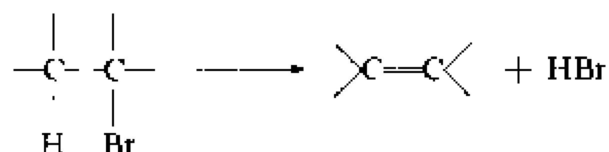


伯卤代烷、仲卤代烷若单独用水作试剂进行水解，在常温下反应进行得很慢，并且是可逆的，所以一般是在强碱的水溶液中加热进行，而叔卤代烷与水作用反应速度很快：





卤代烷（卤代甲烷除外）的水解反应，常常伴有脱卤化氢而生成烯烃的反应——消除反应。如：



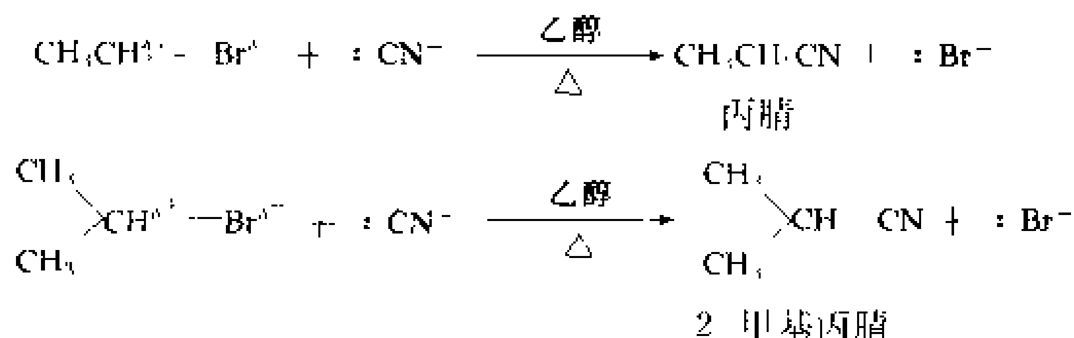
为避免水解反应中伴随的消除反应发生，经常用卤代烷与 Ag_2O 在乙醚的悬浮液中进行水解：



若用 NaOH 溶液代替水作试剂与叔卤代烷作用则产物大多是消除反应的产物——烯烃。

2. 氰解

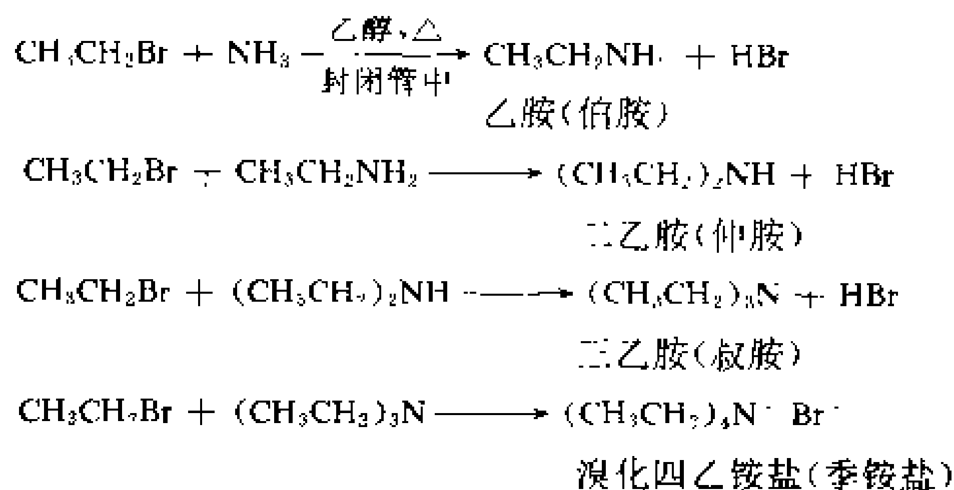
卤代烷与 NaCN（或 KCN）在乙醇溶液中反应生成腈。如：



通过这个反应，产物比反应物增加了一个碳原子，这个方法在有机合成上常用来增加碳链。

3. 氨（胺）解

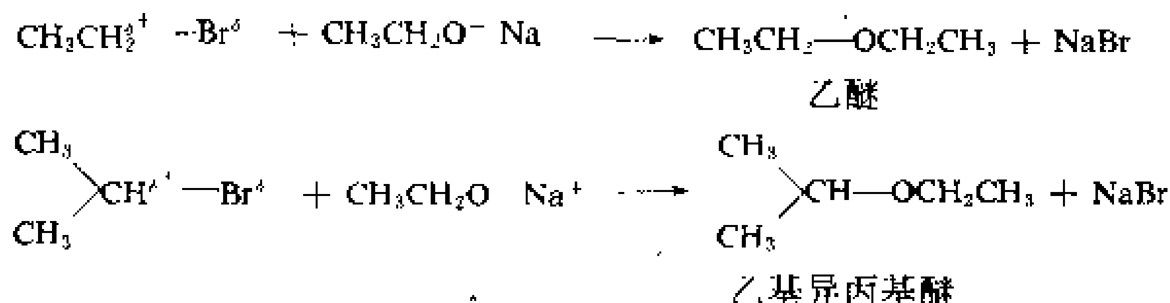
卤代烷与氨作用生成伯胺（一级胺）；与伯胺作用生成仲胺（二级胺）；与仲胺作用生成叔胺（三级胺）；与叔胺作用生成季铵盐（四级铵盐）：



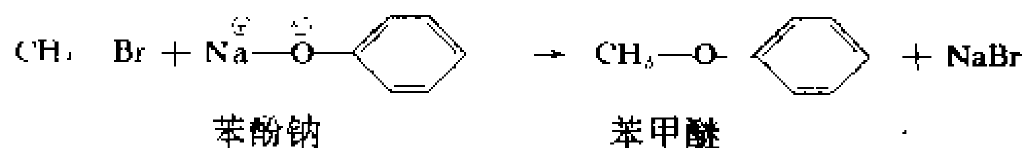
从以上反应看，氨与卤代烷反应将得到的是多级胺的混合物。在实际工作中分离多级胺是很困难的。一般采用控制氨（胺）和卤代烷的量以控制反应的主要产物。

4. 成醚

卤代烷与醇钠（或醇钾）作用生成醚类。如：

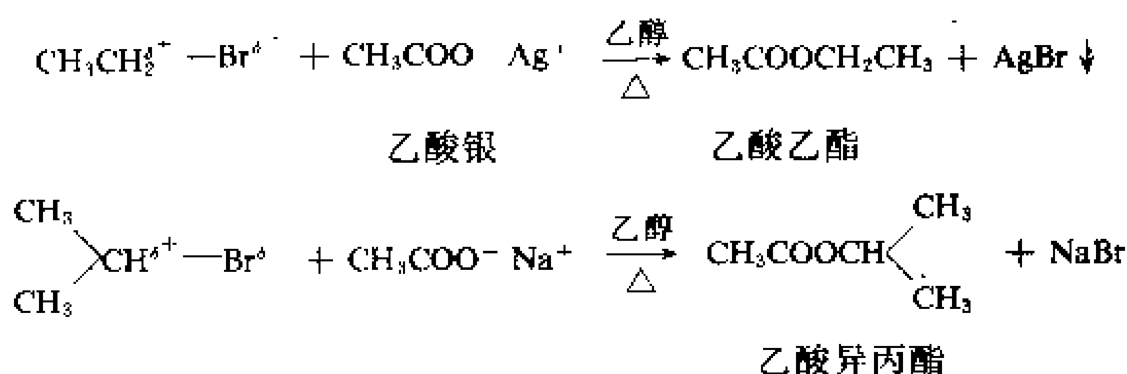


卤代烷也可以与苯酚盐（如苯酚钠）作用生成芳香醚，如：

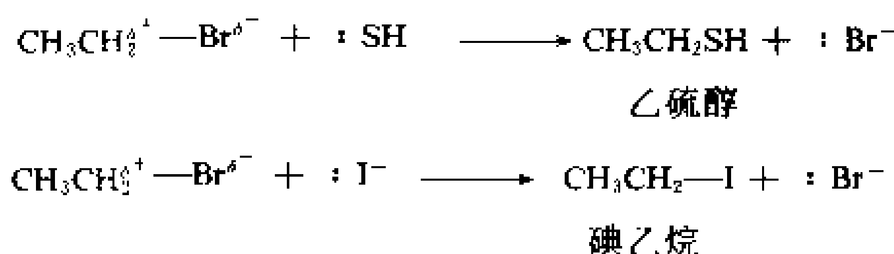


5. 成酯

卤代烷在乙醇溶液中与羧酸的盐作用生成相应的酯，例如：

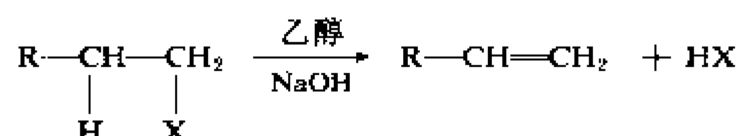


除以上亲核取代反应外，卤代烷还可以与其它亲核试剂如 SH^-、I^- 等反应，生成相应的硫醇、碘代烷等，如：



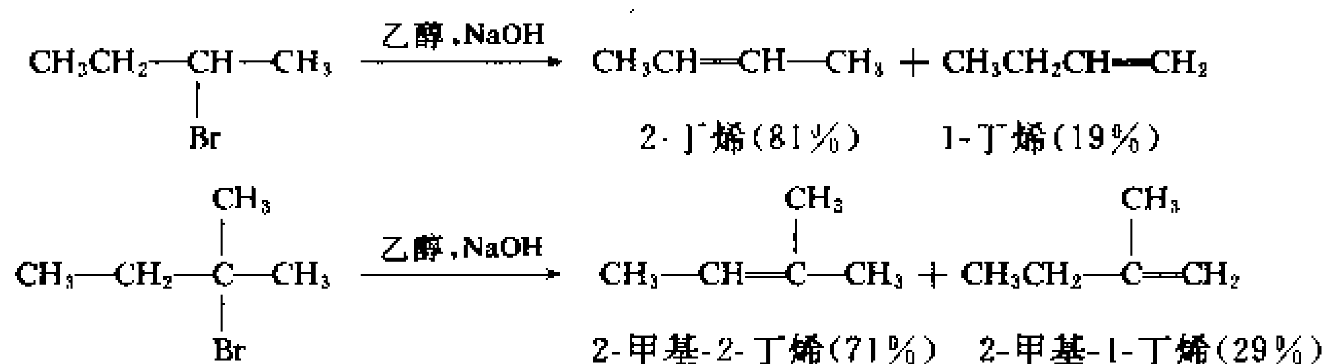
二、消除反应

卤代烷与碱在醇溶液中作用能发生脱去卤化氢而生成烯烃的反应，这个反应叫消除反应。



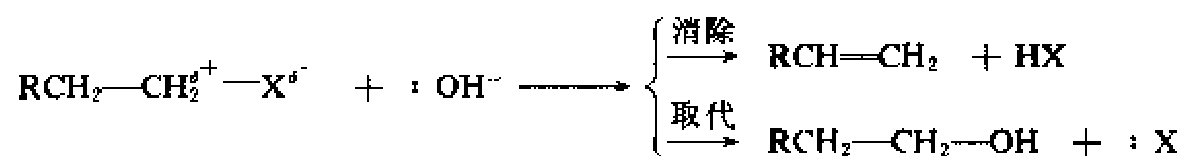
消除反应的活性顺序为：叔卤代烷＞仲卤代烷＞伯卤代烷。

仲卤代烷、叔卤代烷消除卤化氢时，反应可在碳链的两个不同方向进行，因此可以得到两种不同的产物。如：



实验证明，消除反应的主要产物是双键上烃基最多的烯烃。这个经验规律叫扎依切夫(A. M. Зайчев)规律。

如以上所述，卤代烷的消除反应，经常伴随着取代反应同时进行，而且两种反应相互竞争：



实验证明，卤代烷的分子结构、反应条件决定了消除或取代反应中哪种反应占优势。

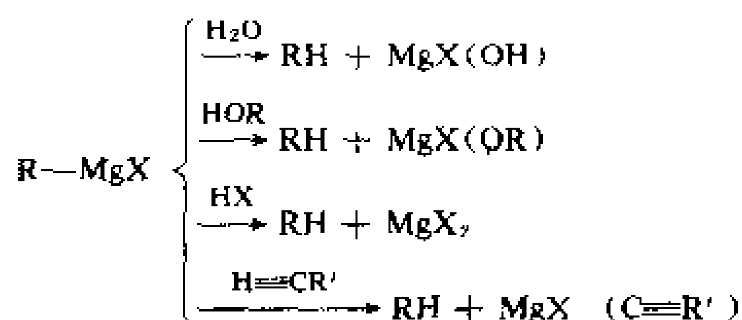
三、与金属反应

卤代烷与金属镁作用生成有机镁化合物，一般称为格利雅(Grignard)试剂，简称格氏试剂。



格氏试剂中的 C—Mg 键的极性很强，很活泼，能与许多含有活泼氢的化合物生成相应的

烃。



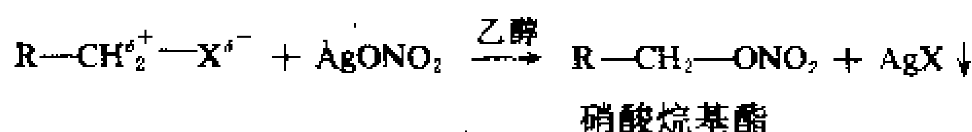
利用甲基碘化镁(CH_3MgI)与含有活泼氢的物质作用,可以定量地得到甲烷。通过测定甲烷的体积计算活泼氢物质的含量。



由于格氏试剂与水作用,所以在制备或使用格氏试剂时应格外注意:容器必须干燥,药品必须无水、无醇等含活泼氢物质。

四、与硝酸银作用

卤代烃与硝酸银作用时因烃基不同,卤原子的活性也有所不同。可以根据产生卤化银沉淀的快慢来推测卤代烃的类型。



卤代烃的 C—X 键在极性溶剂(如醇)中可以离解出卤离子(X^-)。根据烃基的不同,卤原子的活泼性可以有以下三种情况:第一,烯丙基型,如:CH_2═CH—CH_2—X,⟨苯环⟩—CH_2—Cl(苄卤),烯丙基上的卤原子最活泼,与 $AgNO_3$ 在室温下作用很快生成 AgX 沉淀。第二,卤代烷型,如:R—CH_2—X,R—CH═CH(CH_2)$_n$$CH_2$—X ($n \geq 2$),烷基上卤原子活泼性次之,需要在加热条件下才生成 AgX 沉淀。第三,卤乙烯型,如:CH_2═CH—X,⟨苯环⟩—X,乙烯基上的卤原子活泼性最差,在加热条件下也不与 $AgNO_3$ 作用。因此,可以用该方法推断卤代烃的烃基结构。当烃基相同,卤原子不同时,其活泼顺序为:碘代烃>溴代烃>氯代烃(即 RI>RBr>RCl)。

关于卤乙烯型和烯丙基卤代烷型分子中,卤原子活泼性为什么有较大的差异的问题可以解释如下:

在卤乙烯型分子中卤原子直接与不饱和的 sp^2 杂化的碳原子相连,卤原子的孤电子对与 C═C 双键的 π 电子云交盖形成 p—π 共轭体系,由于 p—π 共轭效应的影响使 C—X 键的电子云密度增大,键长缩短,C—X 键的稳定性增大(CH_2═CH—Cl)。在烯丙基型分子中卤原子与 C═C 双键间有一个 sp^3 杂化的饱和碳原子,卤原子与 C═C 双键不存在共轭效应。但卤原子可吸引 π 电子向 α-碳原子上转移(—I 诱导效应),从而有利 C—X 键断裂。由于烯丙基卤化物分子中卤原子离解后生成的烯丙基正碳离子 CH_2═CH—CH_2^+ 相当稳定,所以烯丙基卤化物中的卤原子最活泼。烯丙基正碳离子的稳定性可以解释如下:烯丙基正碳离子中带正电荷的碳原子是 sp^2 杂化的,它的一个缺电子的空 p 轨道和相邻的碳—碳双键的 π 电子云交盖发生 p—π 共轭。因此使正电荷得到分散,物理学上已证明电荷分散使体系稳定。因此,烯丙基卤化物中卤原子最活泼。

5-4 亲核取代反应历程和消除反应历程

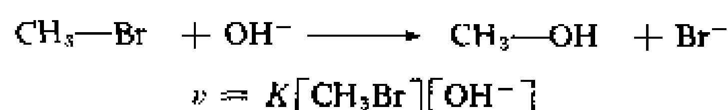
一、饱和碳原子上的亲核取代反应历程

卤代烷的水解、醇解、氰解、氨(胺)解都是亲核取代反应。其中研究比较多的是卤代烷的水解反应。化学动力学的研究发现，卤代烷的水解反应可按两种历程进行。一是双分子反应历程(动力学上称为二级反应)，一是单分子反应(一级反应)历程。

1. 双分子历程

以 S_N2 表示。S：Substitution；N：Nucleophilic；2：双分子。

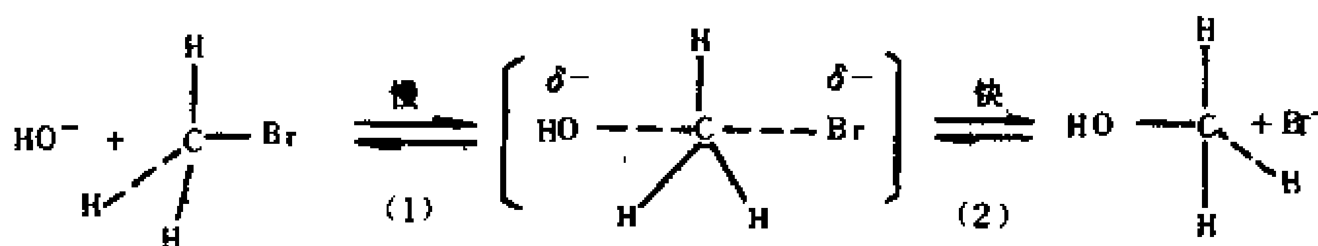
研究伯卤代烷如溴甲烷在乙醇-水溶液中与 OH^- 离子(NaOH 或 KOH)反应，发现反应速度与卤代烷的浓度和 OH^- 的浓度之乘积成正比。



$$CH_3—Br + OH^- \longrightarrow CH_3—OH + Br^-$$
$$v = K[CH_3Br][OH^-]$$

因此说这个反应是二级反应。

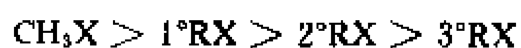
溴甲烷的水解反应是典型的 S_N2 的历程，其特点是：在反应过程中，亲核试剂 $OH^⊖$ 从离去基团 Br 原子背后进攻中心碳原子(OH^- 与 Br 间斥力最小)，C—OH 键逐渐形成，C—Br 键逐渐断裂，即新键的形成与旧键的断裂同时进行，新键完全形成之际，也就是旧键彻底断裂之时，而当这两种趋势势均力敌之时，便是这个反应的过渡态。在 S_N2 的过渡态中，底物中心碳原子、离去基团和进攻试剂并存于同一结构中，所以在 S_N2 的历程中，反应速度不仅决定于底物(卤代烃)的浓度，同时也决定于进攻试剂(OH^-)的浓度。整个过程可表示如下：



过渡态

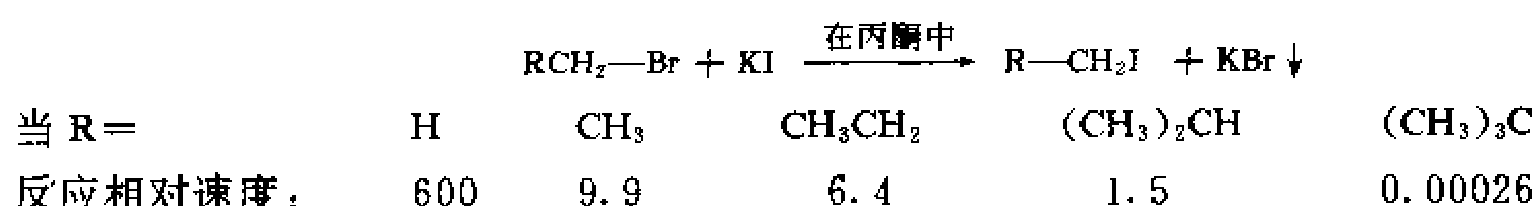
由于反应过程中参与共价键变化的分子有两种，所以这一反应是按双分子历程进行的，且一步完成。从立体化学观点看，新键形成的方向正好在旧键断裂方向的背面，所以当过渡态分解，离去基团完全脱离中心碳原子的束缚时，整个反应中心碳原子的空间构型因受到进攻试剂的挤压而发生了翻转，这个过程酷似一把伞被大风从伞顶方向刮翻过去的样子。这种空间构型反转的现象叫做瓦尔登(Walden)转化。取代反应发生构型转化是 S_N2 反应的重要标志。

在 S_N2 历程中，形成过渡态时，亲核试剂必须向中心碳原子接近，若越易接近(空间阻碍小)，反应速度越快；中心碳原子上连接的烷基越多(空阻大)，亲核试剂的接近就越困难。所以随着中心碳原子上的烷基由少到多，S_N2 反应的速度将依次下降。上面是从空间效应来分析的。下面再从电子效应分析：中心碳原子上连的烷基越多，它的电子云密度也逐渐增大，这越不利于亲核试剂接近中心碳原子。结果卤代烃的 S_N2 反应速度将按下列次序改变：



$$CH_3X > 1°RX > 2°RX > 3°RX$$

在极性较小的溶剂中，大多数亲核取代反应是按 S_N2 历程进行的。如下列反应中，其相对速度如下所示：



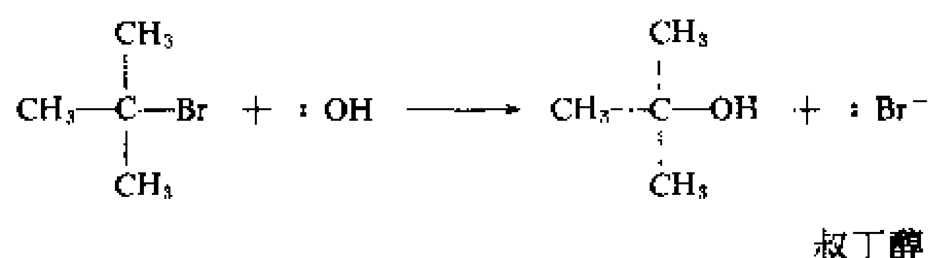
当 R＝	H	CH_3	CH_3CH_2	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
反应相对速度：	600	9.9	6.4	1.5	0.00026

上面这组数据的迅速递减，说明烷基空阻效应在增大。

2. 单分子历程

以 S_N1 表示。1：单分子。

实验证明，在乙醇-水溶液中，溴代叔丁烷与：OH^-离子的反应速度仅与卤代烷的浓度成正比，而与亲核试剂$[OH^-]$的浓度无关，如：

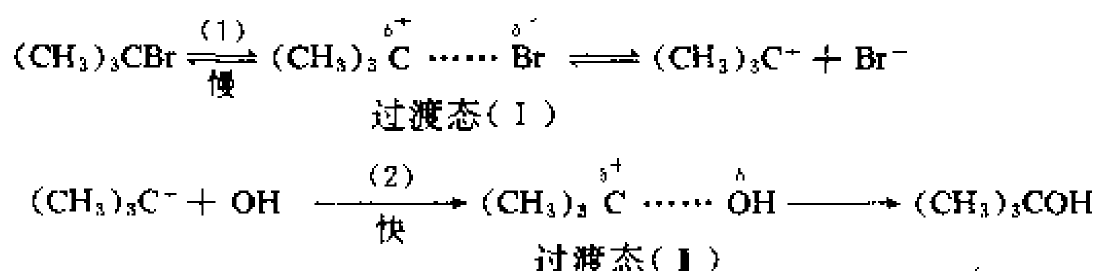


叔丁醇

$$v = K[(CH_3)_3C—Br]$$

因此说这个反应为一级反应。

在卤代烷烃的水解反应中，溴代叔丁烷在碱性的水溶液中水解生成叔醇的反应是典型的 S_N1 的历程，分两步进行：

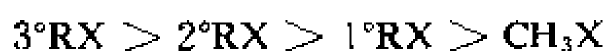


第一步是 C—Br 键断裂生成叔丁基正碳离子和溴负离子，这一步很慢。由于正碳离子很活泼，生成后很快与 OH^- 作用生成醇，这是第二步。在分步进行的反应中，生成最后产物的速度主要由最慢的一步来决定。因此，这个反应的速度由溴代叔丁烷离解成正碳离子、负溴离子的一步来决定，所以 v 仅与[RX]的浓度有关，属于单分子历程。这个历程的关键是活性中间体 $(CH_3)_3C^{\oplus}$的稳定性，整个反应过程要得到顺利进行，要求活性中间体能够相对稳定存在。因此正碳离子的烃基结构因素起着相当大的影响（参见第三章），正碳离子稳定性次序为：



$$3°C^{\oplus} > 2°C^{\oplus} > 1°C^{\oplus} > CH_3^{\oplus}$$

所以卤代烃的 S_N1 反应速度大小次序应该是：



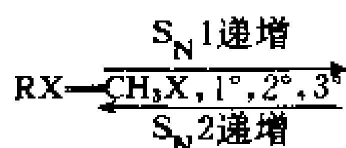
$$3°RX > 2°RX > 1°RX > CH_3X$$

例如，在 50℃水中，下面几种溴代烷按 S_N1 历程进行水解反应的相对速度为：

化合物	$(CH_3)_3C-Br$	$(CH_3)_2CH—Br$	CH_3CH_2Br	CH_3Br
相对速度	1 200 000	11.6	1.00	1.05

从电子效应来看，中心碳原子上烷基（推电子基）的数目增加时，电子云密度也增大，有利于 C—X 键的断裂。

从上面的讨论可以看出，在亲核取代反应中，S_N1 和 S_N2 的反应是同时存在并相互竞争的，只是在什么条件下，哪个反应占优势，而不存在单纯按哪个历程进行反应的问题。亲核取代反应历程综合情况可以表示如下：



离去基团(卤素)的性质也影响取代反应速度。一般说来烷基相同时卤代烷取代反应速度的大小次序为:



$$RI > RBr > RCl$$

一般说来,有强离去基团的卤代烃趋向于按 S_N1 历程进行反应;有弱离去基团的卤代烃趋向于按 S_N2 历程进行反应。

此外,亲核试剂亲核性越强,在 S_N2 与 S_N1 的竞争中有利于 S_N2 反应;亲核试剂亲核性越弱有利于 S_N1 反应。亲核试剂浓度越大,越有利于 S_N2 反应;亲核试剂浓度越小,越有利于 S_N1 反应。溶剂的极性越强越有利于 S_N1 反应;溶剂极性越弱越有利于 S_N2 反应。

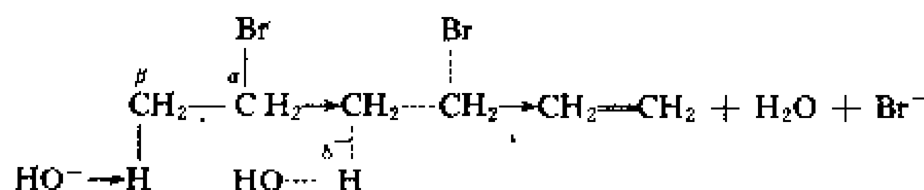
二、消除反应历程

卤代烷与碱作用,可以从卤代烷分子脱掉一分子卤化氢而生成烯烃。这个反应叫消除反应,以 E 表示(E:Elimination)。

卤代烷的消除反应也可按两种反应历程进行,即双分子历程和单分子历程。

1. *双分子消除反应历程(E2)*

实验证明,大多数消除反应,特别是伯卤代烷的消除反应是二级反应:



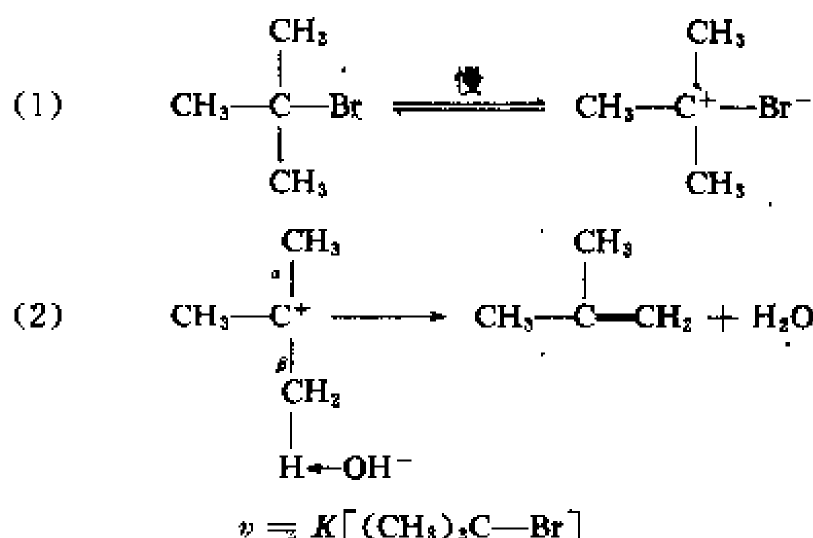
过渡状态

$$v = K[CH_3CH_2Br][OH^-]$$

OH^- 首先进攻 β 碳原子上的氢原子,β 碳与氢原子间的电子云受 OH^- 排斥,向 β 碳与 α 碳原子间转移,C—X 键上的电子云向卤原子转移。卤原子渐渐远离碳原子,OH^- 渐渐接近 β 碳原子上的氢原子,形成一个过渡状态。当 OH^- 与氢原子结合成 H_2O 分子离去时,卤原子也以卤离子的形式离去,经电子云的重新分配生成烯烃。在这一过程中,新键的生成与旧键的断裂同时发生,其反应速度取决于卤代烷和 OH^- 的浓度。这个反应的历程叫双分子消除反应历程(E2)。

2. *单分子消除反应历程(E1)*

实验证明,大多数仲卤代烷、叔卤代烷的消除反应是一级反应。



$$v = K[(CH_3)_3C—Br]$$

该反应是分两步进行的。第一步是溴代叔丁烷离解成正碳离子。这一步反应很慢,决定了整个反应速度。因为这一步只有一个分子参与反应,所以称为单分子历程。第二步是 β 碳原子上的一个氢原子被 OH^- 进攻并以质子(H^+)形式脱掉。同时,在 α 和 β 两碳原子之间形成一个双键(烯烃),这一步完成得很快。

E1 和 S_N1 这两种反应历程的第一步都是形成正碳离子,所不同的是 E1 反应历程的第二

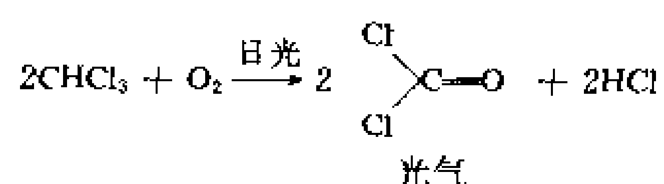
步为 OH^- 进攻 β 碳原子上的氢原子，S_N1 反应历程的第二步则是 OH^- 进攻 α 碳原子。

由于亲核取代反应和消除反应的历程很相似，所以它们经常是同时发生并相互竞争。控制反应条件，可以使某种反应为主。例如在强碱性水溶液中卤代烷以水解反应为主，在氢氧化钠-乙醇溶液中一起回流，则以消除反应为主。

5-5 重要卤代烃

一、三氯甲烷($CHCl_3$)

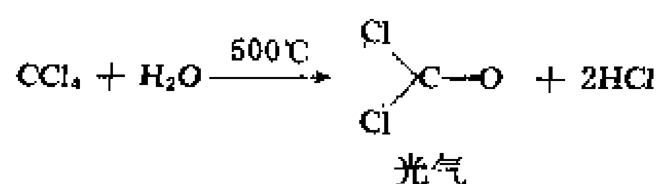
三氯甲烷俗名氯仿，常温下是液体，无色，沸点 61.2℃，不易燃，密度大(约 1.5)，不溶于水，是常用的有机溶剂，也是有机合成常用的原料(例如制备聚四氟乙烯)，过去曾用做麻醉剂。三氯甲烷在光照下可以被空气中的氧氧化成剧毒的光气：



所以三氯甲烷应保存在密闭的棕色瓶中。通常在氯仿中加入 1%的乙醇，以破坏可能生成的光气。

二、四氯化碳(CCl_4)

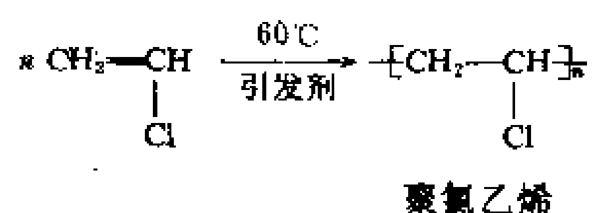
四氯化碳为无色液体，沸点 77℃，密度较大(约 1.6)，具有特殊气味。四氯化碳不能燃烧，沸点不高，受热易挥发，蒸气比空气重又不导电，因此它是常用的灭火剂。四氯化碳不溶于水，能溶于多种有机化合物，是常用的有机溶剂及萃取剂。又可做干洗剂，是制备氟里昂的原料。四氯化碳在高温下与 H_2O 作用生成剧毒气味——光气：



所以在用做灭火剂时，要注意通风，防止中毒。

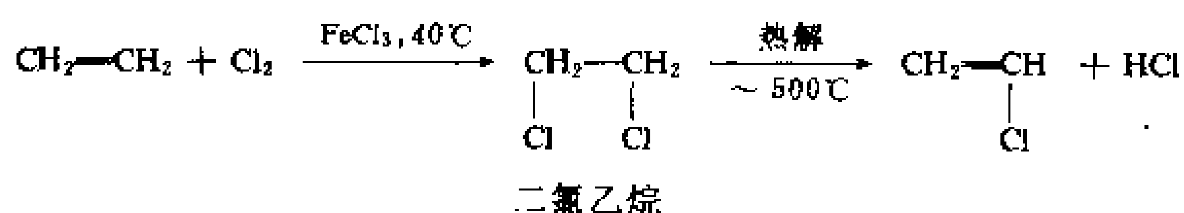
三、氯乙烯 ($CH_2=CH-Cl$)

氯乙烯是无色可燃的具有香味的气味。沸点－14℃，难溶于水，主要用来制作聚氯乙烯：

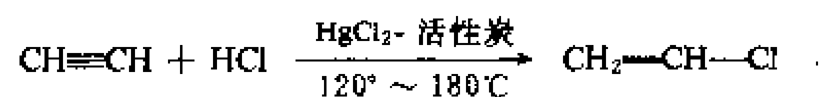


n 为聚合度，一般 $n=800\sim1000$。$\tilde{M}$ 一般为 4 万～8 万。

氯乙烯一般由石油炼油气中的乙烯制造：



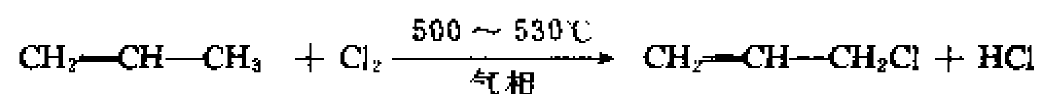
也可以用乙炔为原料制备：



$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow[120^\circ \sim 180^\circ C]{HgCl_2\text{-活性炭}} CH_2=CH-Cl$$

四、3-氯丙烯

具有刺激性的无色液体，沸点 45℃，密度 0.938。3-氯丙烯是生产环氧树脂、合成甘油的一个中间产物。工业制法如下：

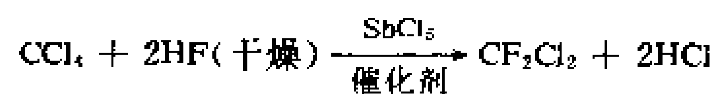


$$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[\text{气相}]{500 \sim 530^\circ C} CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$$

它属于游离基取代反应。

五、二氟二氯甲烷(代号 F-12)

商业上叫氟里昂-12，为无色、无臭、无毒、不燃、无腐蚀、化学性质稳定的气体。沸点 −28℃。氟里昂-12 容易压缩成为液体，解除压力又气化为气体，同时吸收热量，所以是一个良好的冷冻剂(冰箱中用)。工业上制法如下：



$$CCl_4 + 2HF(\text{干燥}) \xrightarrow[\text{催化剂}]{SbCl_5} CF_2Cl_2 + 2HCl$$

第六章　醇、酚、醚

醇、酚、醚都是含氧的有机化合物，可以看作 H_2O 分子中的氢原子被烃基(—R)取代的产物，即水的烃基衍生物。

6-1　醇

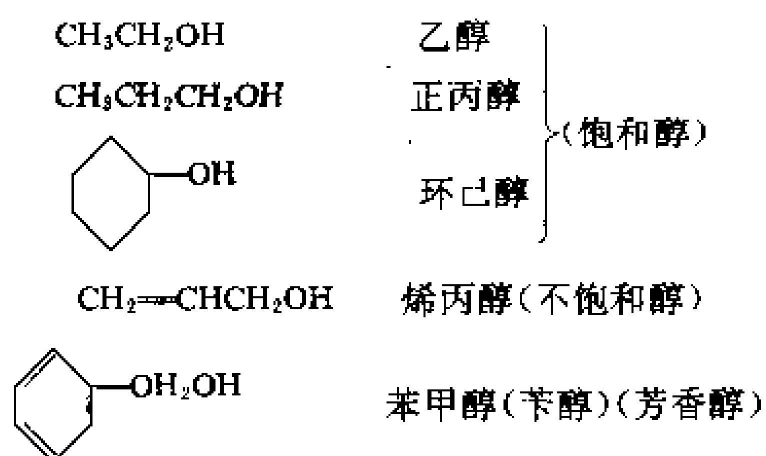
一、醇的结构、分类和命名

烃分子中不直接与芳环相连的氢原子被羟基取代后的产物称为醇。因此，醇也可看作烃的羟基衍生物。可用通式 ROH 表示。羟基是醇分子的活性基团，它体现了醇类的特征，所以羟基是醇类的官能团。

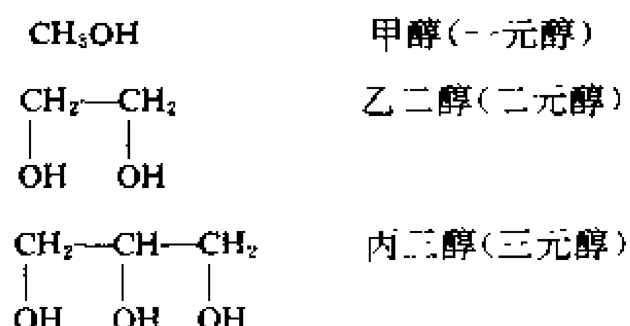
氧原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$。醇分子中的氧原子和水分子中的氧一样，以 sp^3 杂化状态存在，它以两个 sp^3 杂化轨道分别与一个氢和一个碳原子构成两个 σ 键，另外两个 sp^3 杂化轨道各为一个孤电子对所占据。

1. 分类

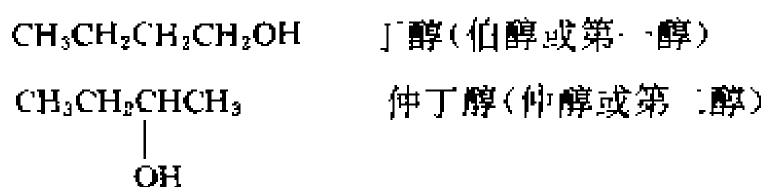
按烃基的结构分为饱和醇、不饱和醇和芳香醇。例如：



按羟基的数目而分为一元醇、二元醇和三元醇等。含两个以上羟基的醇，总称为多元醇。



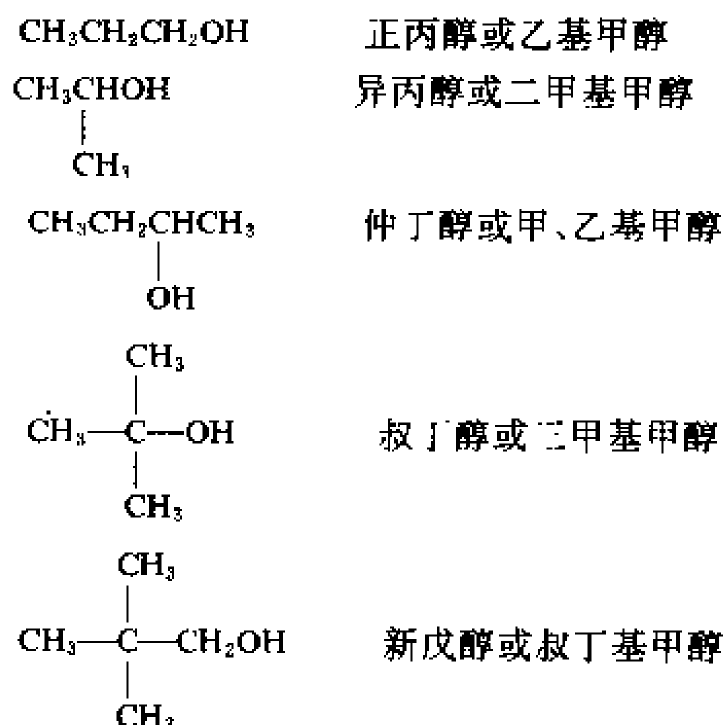
一元醇按羟基所连碳原子的类型不同还可分为伯醇、仲醇和叔醇。



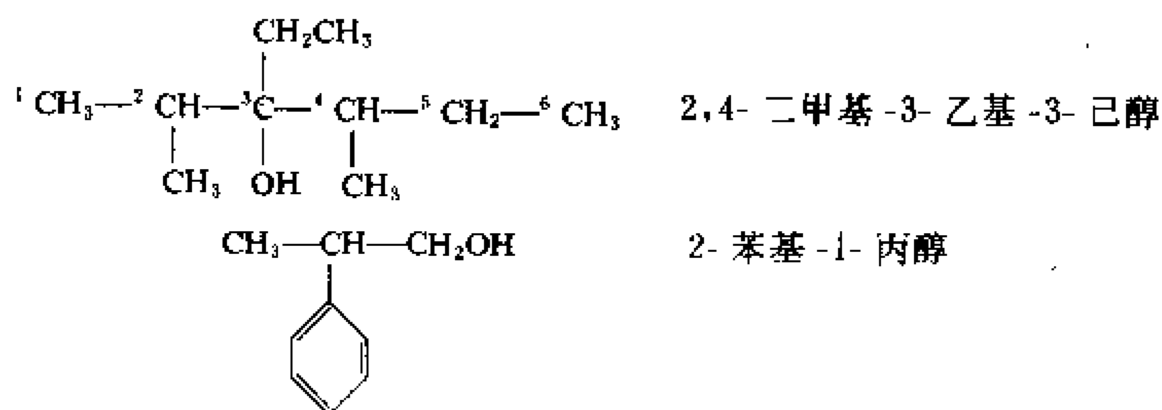


2. 命名

简单的醇可用普通命名法命名。其命名原则与烷烃相似，即按分子内碳原子数目从少到多而分别称为甲醇、乙醇……等，然后再根据其结构把正、异、新、仲、叔等字加在名称前面就得全名。老的文献中也常把其它的醇当作甲醇的衍生物来命名。例如：



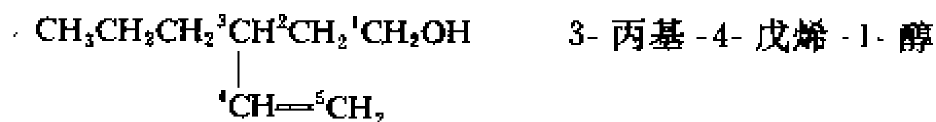
比较复杂的醇则采用系统命名法命名。即取直接连有羟基的最长碳链作主链，按碳原子数目而称作某醇。为标出羟基和取代基（如果有的话）的位置，再在主链上从离羟基最近的一端开始，把碳原子编号，把羟基和取代基的位置、名称写在母体醇名称之前，并用短划“-”连接起来。例如：



对多元醇命名时，所选的主链应含尽可能多的羟基，同时还要标出羟基的数目和位次。例如：



对不饱和醇命名时，选作主链的直碳链应该既含重键又直接连上羟基，编号也应从离羟基最近的一端开始。例如：



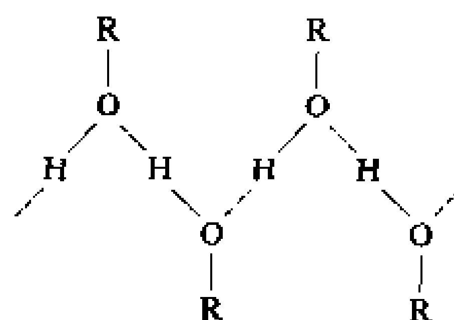
二、醇的物理性质

低级醇为有特殊气味的无色液体，$C_{1\sim4}$醇有酒味，$C_{5\sim12}$醇为油状液体，C_{12}以上的醇为蜡状固体。低级醇如甲醇、乙醇能与水互溶，正构饱和一元醇在水中的溶解度随着分子量的增大而减小，C_{10}以上的醇几乎不溶于水。正构醇的沸点随分子量的增大而增高(见表 6—2)，且比分子量相近的烷烃高得多(见表 6—1)。这些现象可用氢键来说明。

表 6—1 醇与烷烃沸点的比较

烷			醇			沸点差(℃)
结构式	分子量	沸点(℃)	结构式	分子量	沸点(℃)	
CH_3CH_3	30	−89	CH_3OH	32	65	154
$CH_3CH_2CH_3$	44	−42	CH_3CH_2OH	46	78	122
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	58	−0.5	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	97	97.5
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	72	36	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	74	117	81
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	86	69	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	88	138	69
$CH_3(CH_2)_9CH_3$	156	195.8	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	158	232.9	37.1

液态醇通过氢键形成缔合体：

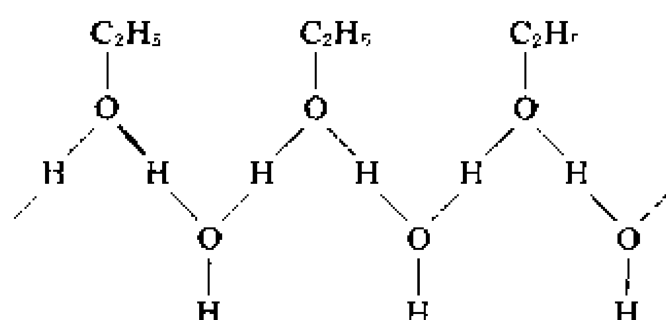


醇由液态变为蒸气(单分子状态)时，除了需要破坏分子间范德华力所需的能量外，还要用一定的能量破坏氢键，所以醇的沸点比预期的要高。醇分子中的烃基对羟基有阻碍作用，烃基越大，阻碍作用越显著，羟基在分子中的作用也就越小、越不容易形成氢键。这就说明了为什么高级醇与分子量相近的烷烃沸点差值较小(见表 6—1)。

表 6—2 醇的物理性质

名称	结构式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	在水中溶解度(g/100g 水)
甲醇	CH_3OH	−97.8	64.7	0.792	∞
乙醇	CH_3CH_2OH	−117.3	78.3	0.789	∞
正丙醇	$CH_3CH_2CH_2OH$	−127	97.8	0.804	∞
异丙醇	$CH_3CHOHCH_3$	−86	82.3	0.789	∞
仲丁醇	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	−89.8	117	0.810	7.9
正戊醇	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	−78.5	138	0.817	2.3
正己醇	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	−52	156.8	0.819	0.6
正庚醇	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	−34	176	0.822	0.2
正辛醇	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	−15	195	0.825	0.05
正癸醇	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	6	232.9	0.829	—
环戊醇	$(CH_2)_4CHOH$	−17	141	0.948	微溶
环己醇	$(CH_2)_5CHOH$	25	161	0.962	3.6
苯甲醇	$C_6H_5CH_2OH$	−15	205	0.046	4
乙二醇	CH_2OHCH_2OH	−16	197	1.113	∞
丙三醇	$CH_2OHCHOHCH_2OH$	−18	290	1.260	∞
烯丙醇	$CH_2{=}CHCH_2OH$	−129	97	0.855	∞

醇在各种溶剂中的溶解情况也可用氢键来说明。一般来说，化合物在某种溶剂中溶解度大小，取决于它们同类分子间的吸力和异类分子间吸力的相对大小。例如，乙醇和水分子都能各自形成氢键，也能相互形成强度相仿的氢键。所以能够互溶。



烷烃分子与水分子之间只有微弱的色散力，水分子间却能形成较强的氢键，所以烷烃不溶于水。醇分子中烃基碳原子越多，烃基在整个分子中的影响也越显著，醇在水中的溶解度也随其碳原子数的增加而逐渐降低，在有机溶剂中的溶解度却逐渐增大。

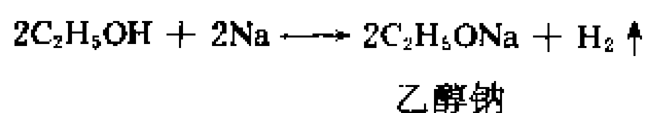
低级醇还能和一些无机盐形成结晶状化合物，称为结晶醇。例如 $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$、$CaCl_2 \cdot 4CH_3CH_2OH$、$MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ 等。因此，不能用无水氯化钙干燥醇。结晶醇不溶于有机溶剂而溶于水，在实际工作中常利用这一性质使醇与其它化合物分开或从反应物中除去醇类。例如，工业用的乙醚中，常杂有少量乙醇，可利用乙醇与 $CaCl_2$ 生成结晶的性质除去乙醚中的少量乙醇。

三、醇的化学性质

醇分子中，由于氧的电负性比碳和氢都大，所以 C—O 键和 O—H 键都有极性，容易破裂而发生羟基氢被取代以及整个羟基被取代的反应。

1. 与活泼金属反应

醇与活泼金属（K、Na、Mg、Al、Zn）作用放出氢气，并生成醇化物（又叫烷氧化物）。例如：



$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{乙醇钠}}{2C_2H_5ONa} + H_2\uparrow$$

醇化钠为易潮解的白色固体，容易水解，有机合成中常用作碱。

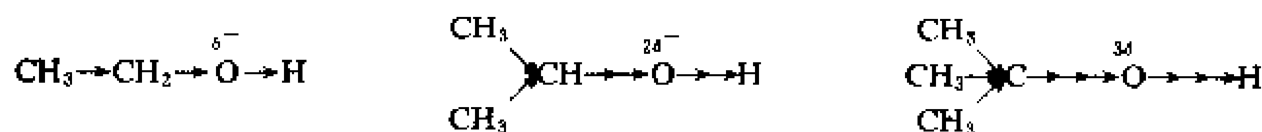


$$RO^- Na^+ + H_2O \longrightarrow ROH + NaOH$$

醇与钠的反应和水与钠的反应相似，但要缓和得多。因此常用来销毁有关实验中残余的钠。

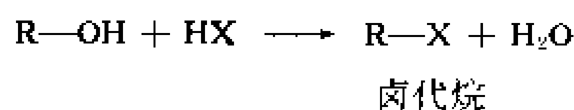
醇与钠作用放出氢气这一事实说明醇具有酸性，但比水的酸性还弱，所以醇钠能水解。

烷基具有斥电子性能，所以在从伯醇、仲醇到叔醇的顺序中，醇氧原子的电子云密度逐渐增大，这可粗略地表示如下：



氧原子的电负性越大，使 O—H 键的共用电子对越靠近氢原子，醇离解出质子也越来越困难，所以三类醇的酸性强弱顺序为：伯醇＞仲醇＞叔醇。这也是醇与活泼金属反应性能强弱的顺序。

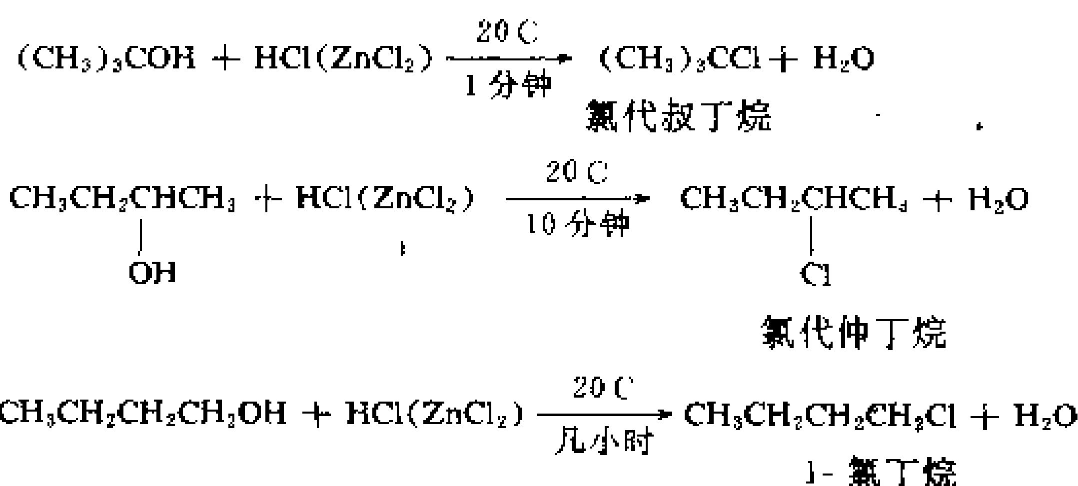
2. 与无机酸反应



$$R—OH + HX \longrightarrow \underset{\text{卤代烷}}{R—X} + H_2O$$

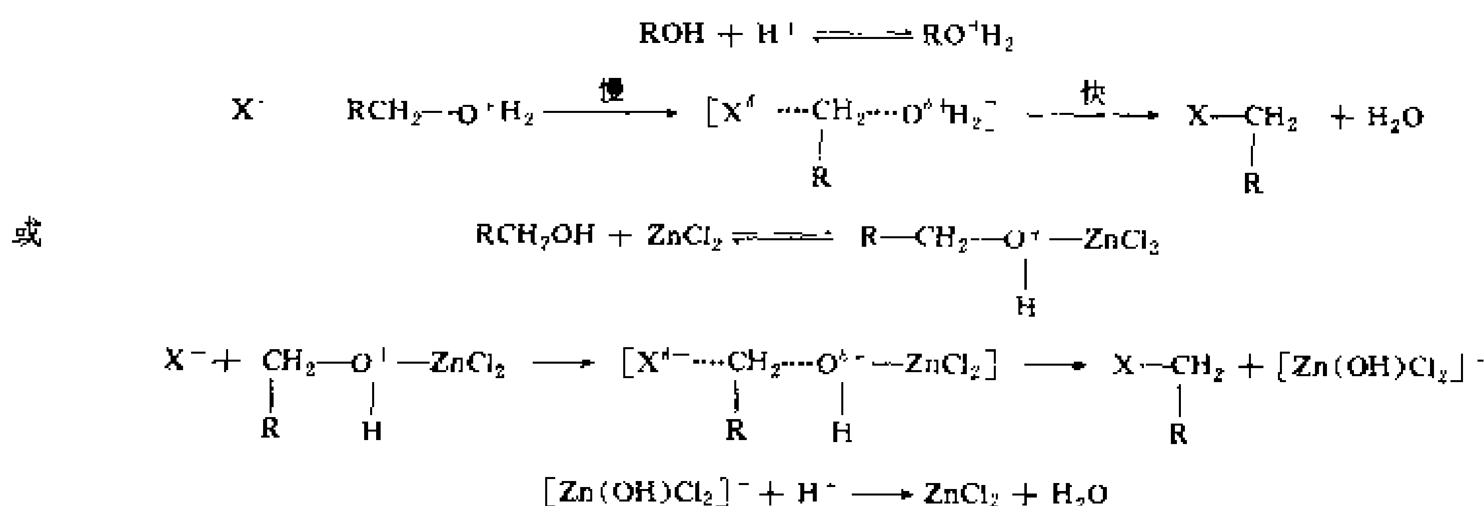
此反应的速度与氢卤酸的种类有关，氢卤酸活性次序为：HI＞HBr＞HCl；也与醇的结构有

关，在各类醇分子中，由于烃基的斥电子效应，使碳和氧原子间的共用电子对按伯醇、仲醇、叔醇的顺序越来越靠近氧原子，在此类反应中，又正是羟基带着这一共用电子对离去的，所以醇的活泼顺序为：叔醇＞仲醇＞伯醇。盐酸与醇反应较困难，要在无水氯化锌存在下才能进行。浓盐酸和无水氯化锌制成的溶液叫作卢卡氏(Lucas)试剂。在相同条件下，叔醇与卢卡试剂反应最快，仲醇次之，伯醇最慢。例如：

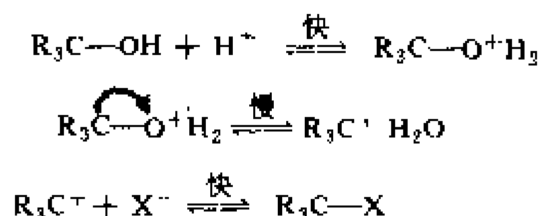


反应中生成物氯代烷不溶于水，能使溶液混浊或分层，故可根据出现混浊或分层的快慢来区分伯、仲、叔三种醇。

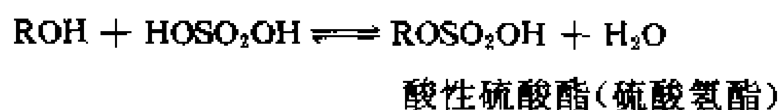
醇和氯化氢反应的历程是离子型的。羟基本身不能被亲核试剂取代，但在 H^+ 或 $ZnCl_2$ 等存在下，形成鎓盐或锌盐，使 C—O 键易于断裂，从而形成相应的产物。例如伯醇一般按 S_N2 历程进行。



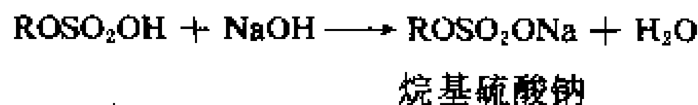
而叔醇则按 S_N1 历程进行：



醇与硫酸作用时，随温度和反应物比例的不同而生成酸性硫酸酯(硫酸氢酯)或中性硫酸酯。

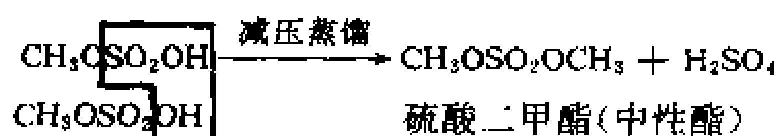


将酸性硫酸酯用 NaOH 中和，可得到烷基硫酸钠：



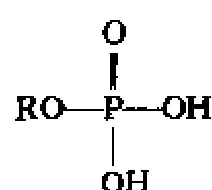
R 较大($C_{12\sim18}$)的烷基硫酸钠可作处理泥浆的表面活性剂。

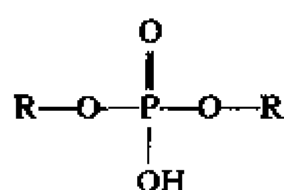
将硫酸氢甲酯在减压下蒸馏，可得到硫酸二甲酯：

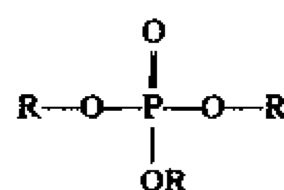


硫酸二甲酯为有机合成中的重要甲基化试剂。

磷酸有三个可以离解的氢，可生成三种类型的磷酸酯。


磷酸烷基酯


磷酸二烷基酯


磷酸三烷基酯

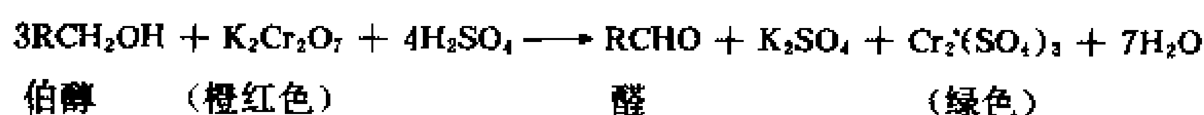
磷酸烷基酯和磷酸二烷基酯的某些钠盐(如十六烷基磷酸钠 $C_{16}H_{33}O-P(=O)(O^-Na^+)_2$ 和双十二烷基磷酸钠 $(C_{12}H_{25}O_2)_2-P(=O)-O^-Na^+$)可作阴离子表面活性剂，铝盐可作油基泥浆增塑剂，降摩剂。

3. 醇的氧化反应

广义地说，在有机化合物分子中加入氧或脱去氢都属于氧化反应。醇分子中 α 碳原子上的氢由于羟基的影响变得较活泼，很容易被氧化脱氢，生成相应的醛或酮。

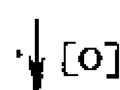
(1) 氧化　醇的氧化产物与醇的结构有关。常用的氧化剂为重铬酸钾(或钠)和硫酸的混合物。

伯醇或仲醇氧化生成含相同碳原子数的醛或酮。醛很容易被进一步氧化成酸，所以若要以此法得到醛，必须设法把生成的醛立即从反应混合物中除去，以避免醛再被氧化。



$$3RCH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow RCHO + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

伯醇　(橙红色)　醛　(绿色)



RCOOH

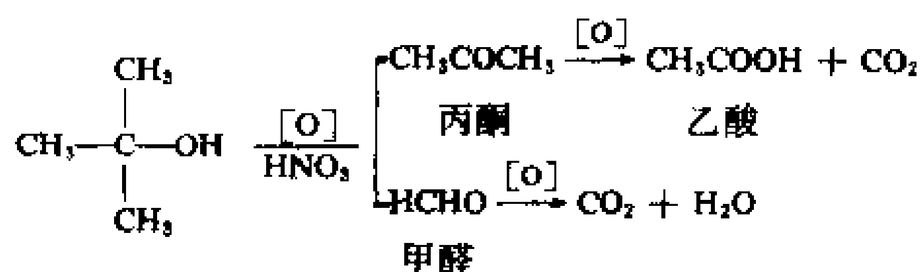
羧酸



$$3R_2CHOH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3RCOR + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

仲醇　酮

叔醇没有 α 氢原子，所以在上述条件下不被氧化。可借此鉴别出叔醇。但在剧烈条件下(如存在 HNO_3)，则被氧化成含较少碳原子的产物。



(2) 脱氢　伯醇、仲醇的蒸气在高温下通过活性铜催化剂时，发生脱氢反应，生成醛、酮。



$$RCH_2OH \xrightleftharpoons{Cu, 325℃} RCHO + H_2$$

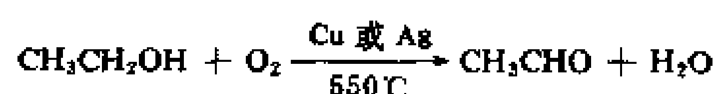
伯醇　醛



$$RCHOHR \xrightleftharpoons{Cu, 325℃} RCOR + H_2$$

仲醇　酮

若同时通入空气，反应生成的氢被氧化成水，则反应可以进行到底。例如：



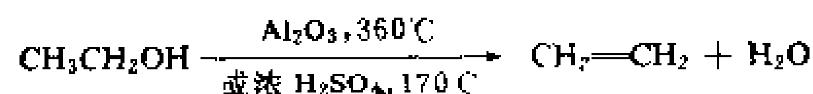
$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow[550℃]{Cu 或 Ag} CH_3CHO + H_2O$$

叔醇没有 α 氢，故不能脱氢。

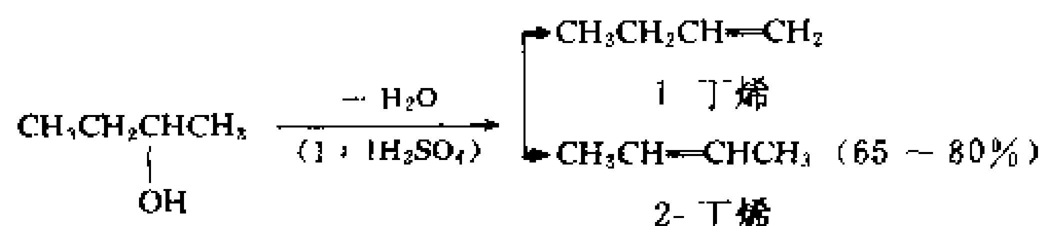
4. 醇的脱水反应

醇可有分子内脱水和分子间脱水两种方式。

(1) 分子内脱水　　在适当的脱水剂存在下，将醇加热到一定的温度时，醇分子中的羟基和邻近碳原子上的氢原子共同脱去一分子水，生成烯烃，这种反应叫脱水反应，为消去反应的一种。脱水反应是醇的普遍反应之一。通过此反应可在分子内引入双键。例如：

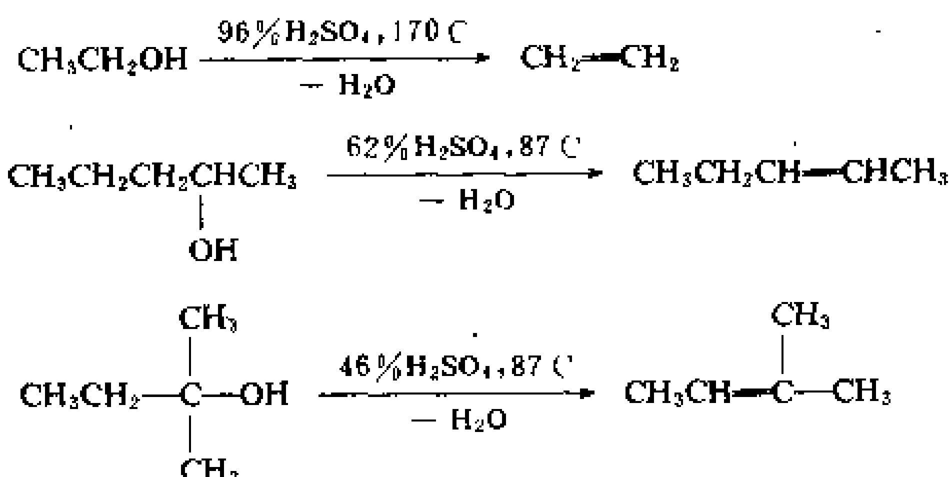


仲醇或叔醇分子内脱水可有两种方式。例如：

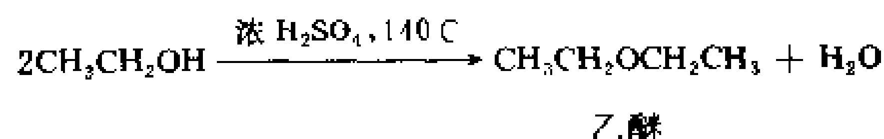


根据实验结果，主要产物为2-丁烯。这一事实与查依切夫规则相符。即羟基最容易与连有最少氢原子的相邻碳原子上的氢原子共同脱水，形成较对称的烯烃。

醇类脱水反应的难易与醇的结构和催化剂性能有关。例如伯醇与浓 H_2SO_4 共热至 170℃左右，脱水生成烯烃；仲醇和叔醇与稀 H_2SO_4 在较低温度下即可脱水。这三类醇的脱水顺序为：叔醇＞仲醇＞伯醇。

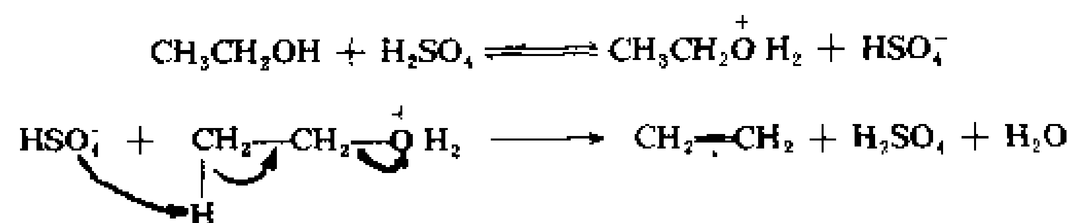


(2) 分子间脱水　　两分子醇在较低温度下共同脱去一分子水，生成醚。

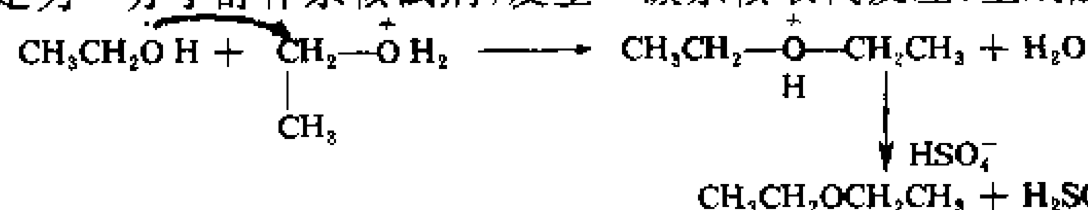


由此可见，醇在不同温度下脱水，可以得到两种不同产物。这一事实可从其反应历程来说明。

醇在酸性条件下，首先生成镁离子 $R\overset{+}{O}H_2$，在 170℃时，主要发生 β-消去反应，生成烯烃。例如：



在 140℃时，主要是另一分子醇作亲核试剂，发生 α 碳亲核取代反应，生成醚。

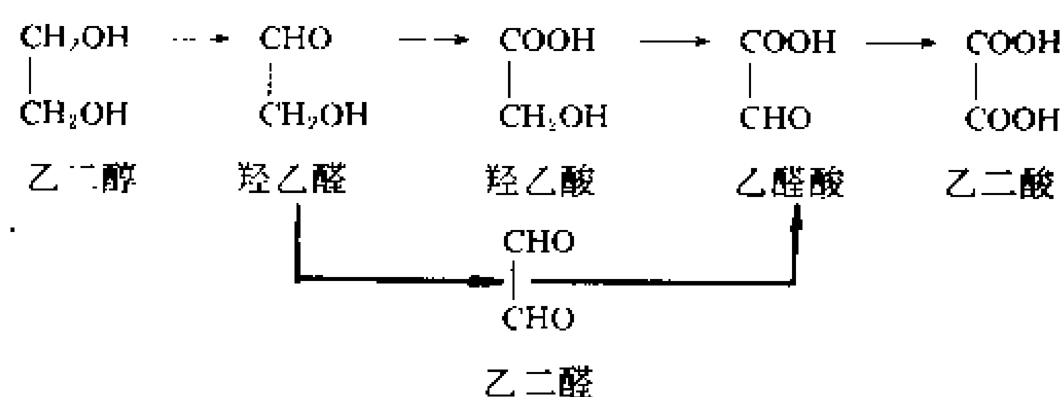


因为消去反应比取代反应所需的活化能更大，所以升高温度往往有利于消去反应。

5. *多元醇的性质*

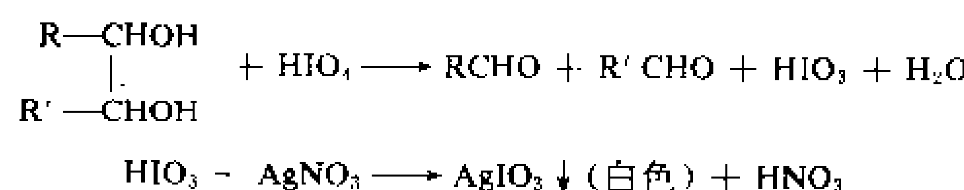
低级多元醇的沸点和在水中的溶解度除比相同碳原子数的一元醇大以外，还随分子内羟基数目的增大而增加。这是由于羟基增多，醇分子与醇分子间，或醇分子与水分子间形成氢键的机会增加，分子间的作用力也因之而增加的缘故。

多元醇能起一元醇的一切反应，且可在分子中的多个羟基上逐步进行。例如乙二醇分子中的两个羟基氢原子可逐步被钠取代，生成 CH_2OHCH_2ONa 及 CH_2ONaCH_2ONa。氧化时，可以得到一系列氧化产物：



此外，多元醇（主要是二元醇和三元醇）还有一些特殊反应。

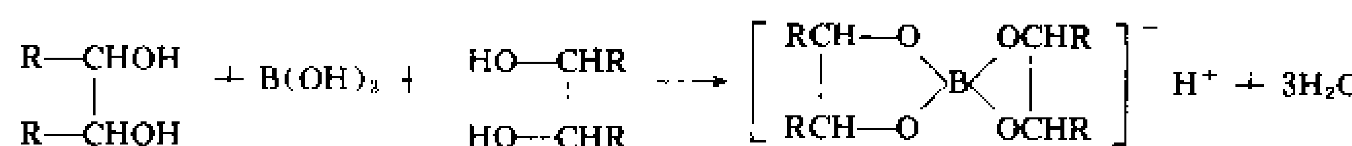
1,2-二醇可被高碘酸（HIO_4）氧化成两分子醛（或酮）：



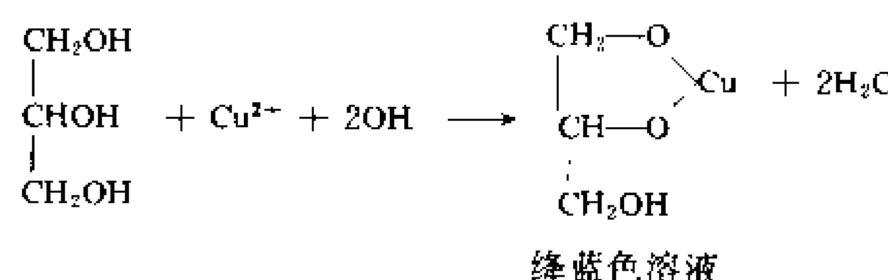
$$HIO_3 + AgNO_3 \longrightarrow AgIO_3\downarrow(\text{白色}) + HNO_3$$

此反应常常是定量进行的，可用于1,2-二醇的定量测定（由高碘酸的用量推算出结果），还可根据氧化产物的性质推测原来二元醇的结构。两个羟基相隔两个或更多碳原子的二元醇不发生此反应。

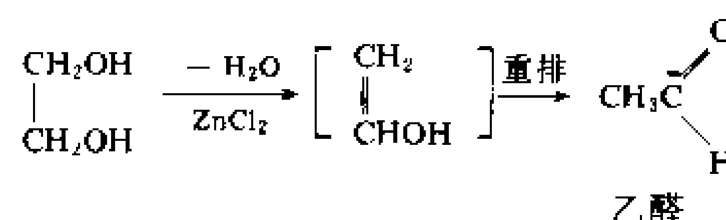
1,2-二醇和硼酸作用，生成螯合物，使硼酸的酸性大大增强。



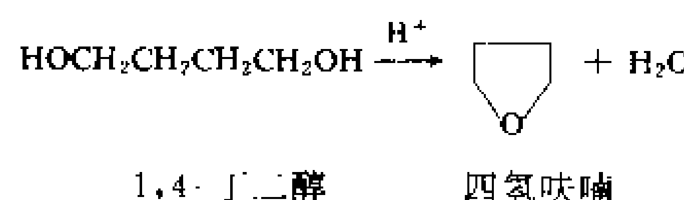
甘油和乙二醇等1,2-二醇和氢氧化铜作用，生成蓝色产物。如：



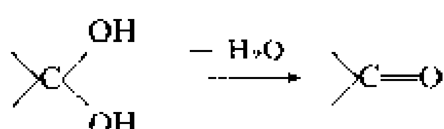
1,2-二醇也能脱水。例如乙二醇脱水，生成乙醛。



1,4或1,5-二醇脱水，生成环醚。例如：



两个羟基连在同一碳原子上的二醇（偕醇）很易脱水，生成羰基（$>C=O$）。



四、重要的醇

1. 乙醇 CH_3CH_2OH

乙醇俗名酒精，为无色液体，沸点 78.5℃，能与水及许多有机溶剂混溶，为常用的有机溶剂之一。乙醇是很重要的化工原料，也是用得最广泛的一种醇，医药用来消毒、防腐，还可作燃料。

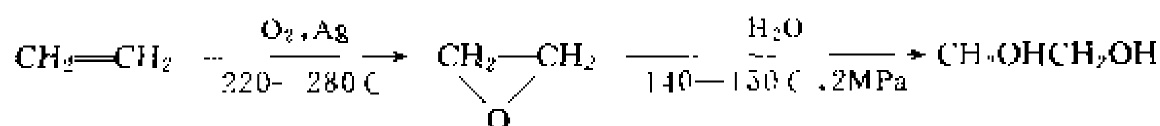
乙醇除用乙烯直接水合来制备以外，目前还用淀粉发酵的办法来制得。

2. 乙二醇 CH_2OHCH_2OH

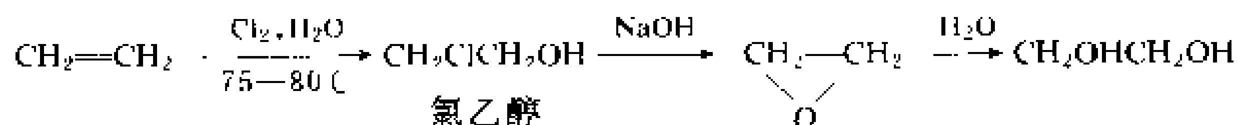
乙二醇俗名甘醇，它是粘稠而带甜味的液体。含 60%（体积）乙二醇的水溶液冰点很低，约 −40℃，所以常用乙二醇作汽车散热器的抗冻剂。沸点 180℃，又是常用的高沸点溶剂，乙二醇是合成“涤纶”和聚乙二醇等高聚物的重要原料。聚乙二醇可作泥浆的降失水剂。

乙二醇在催化剂存在下受热失水生成乙酸。

工业上将乙烯氧化成环氧乙烷，再水解而成乙二醇。



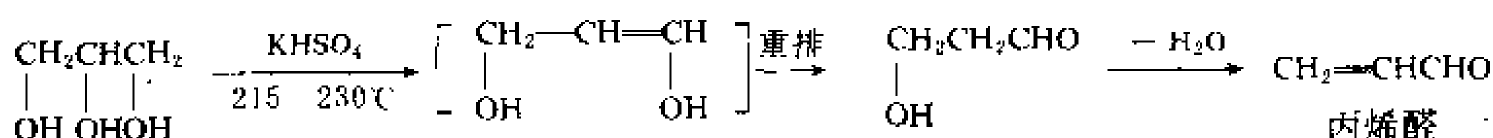
也可使乙烯经过氯乙醇转变成环氧乙烷，再水解而成。



3. 丙三醇 $CH_2OHCHOHCH_2OH$

俗称甘油，为无色粘稠而有甜味的液体，吸湿能力很强。能与水混溶。甘油能与一些碱性氢氧化物如 $Cu(OH)_2$ 作用，生成鲜艳蓝色的甘油铜。此反应常用来鉴定多元醇。

甘油在 $KHSO_4$ 等脱水剂存在下受热，脱水而成具有特殊气味的丙烯醛，可利用此反应鉴定甘油。



甘油是国防、合成树脂、纺织、食品等工业的重要原料。其重要用途之一为制备甘油三硝酸酯，俗称硝化甘油。

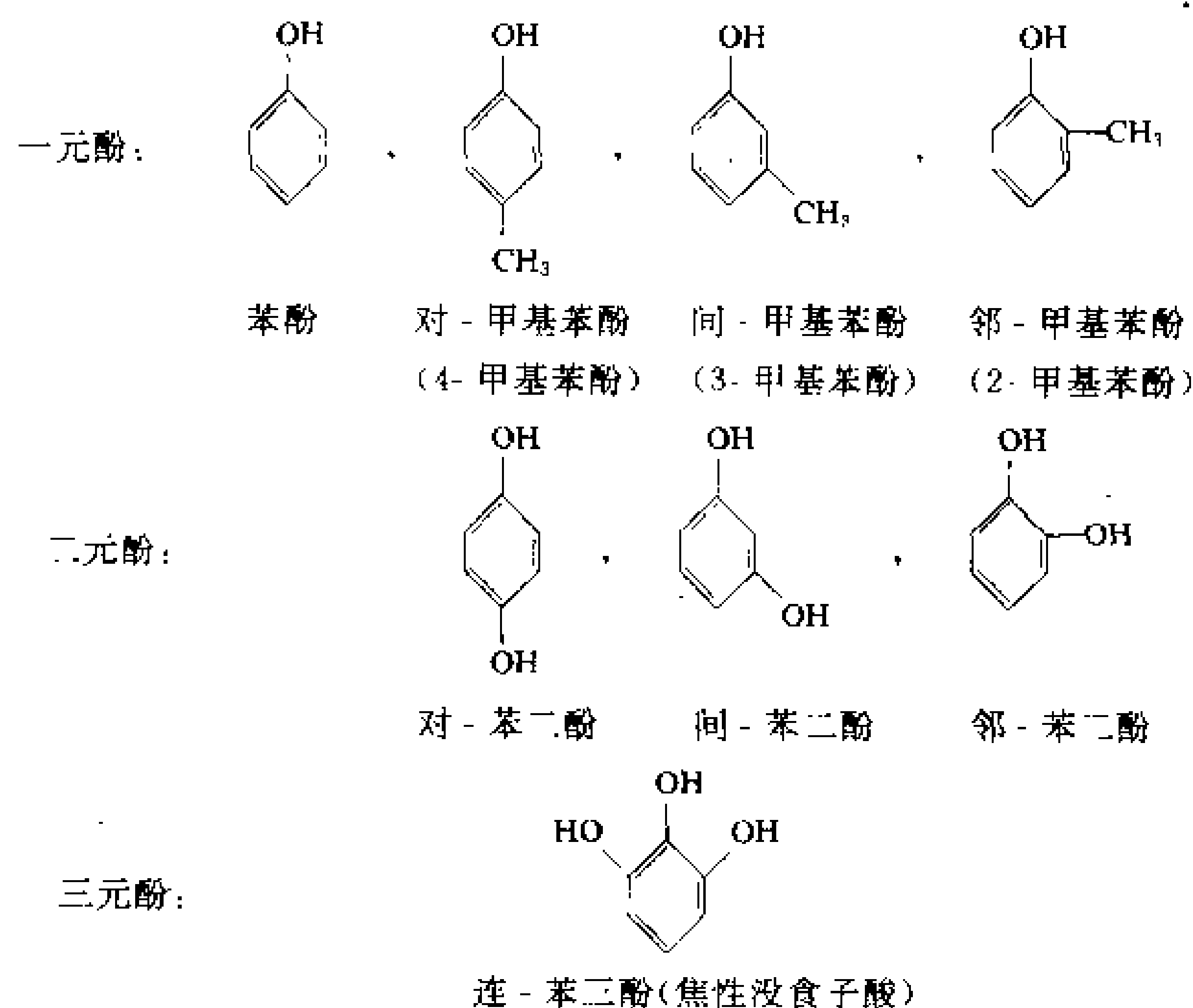
6-2 酚

一、酚的结构、分类和命名

芳环上的氢原子被羟基取代后的化合物称为酚。例如苯酚（OH 连于苯环）就是最简单的酚。可用通式 Ar—OH 表示。

酚类可根据其芳环上的所连接的羟基数目而分为一元酚，二元酚和多元酚。

酚类的命名是酚字前面加上相应芳环的名称，若芳环上还有其它取代基时，将酚看作母体，再把取代基的名称和位次写在母体酚的前面。现将酚类的分类和命名例示如下：



二、酚的物理性质

酚类大多数是固体，沸点和熔点都比分子量相近的烃高，在水中的溶解度也较大。这些都是由于酚羟基的存在，使酚分子间或酚与水分子间通过氢键相互吸引的力增大而引起的。纯酚应该是无色的，往往因为被氧化而带粉红色、红色或暗红色。常用酚的物理性质见表6－3。

表6－3　酚的物理常数

名　称	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度(g/100g水)	pKa*
苯酚	43	181.8	7.6	10.0
邻-甲基苯酚	30	191	2.5	10.20
间-甲基苯酚	11	202.2	2.6	10.17
对-甲基苯酚	34.5	201.8	2.3	10.01
邻-硝基苯酚	44.5	214.5	0.2	7.21
间-硝基苯酚	96	197	1.4	8.0
对-硝基苯酚	114	279(分解)	1.6	7.15
2,4-二硝基苯酚	113		0.56	4.0
2,4,6-三硝基苯酚	122	300℃以上爆炸	1.2	强酸
邻-苯二酚	105	245	45	9.4
间-苯二酚	110	281	229	9.4
对-苯二酚	170	286	8	10.0
1,2,3-苯三酚	133	309	62	7.0
α-萘酚	96	288	难	9.7
β-萘酚	123	295	0.1	9.5

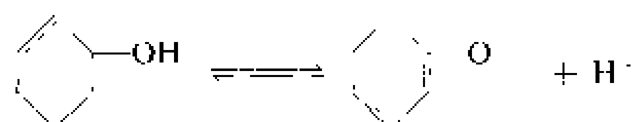
* $pKa = -\log Ka$

三、酚的化学性质

酚与醇的结构相似，也含有羟基。所以也具备醇的一些性质，但其羟基所连的是芳环，羟基和芳环之间有较大的影响，因而显示不同于醇的特性。下面以苯酚为例加以讨论。

1. 酸性

酚羟基中氧原子为 sp^2 杂化状态，其未杂化的 p 轨道为孤电子对所占据，p 电子云与苯环的 π 电子云相互重叠，形成 $p-\pi$ 共轭体系，氧原子的孤电子对分散到整个共轭体系中，使氧原子周围的电子云密度降低，导致氧氢原子之间成键电子对更加偏向于氧，有利于氢原子成 H^+ 离子离解(图 6-1)。



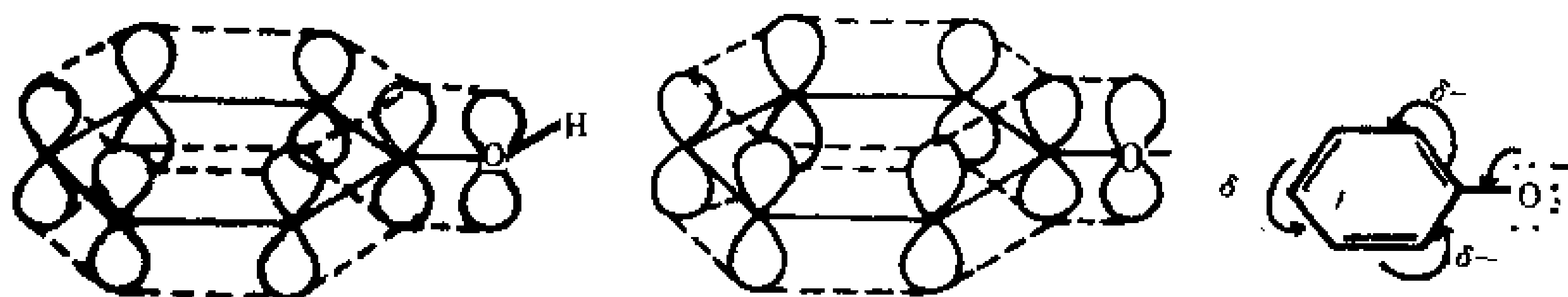
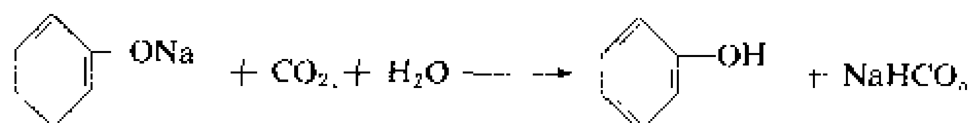
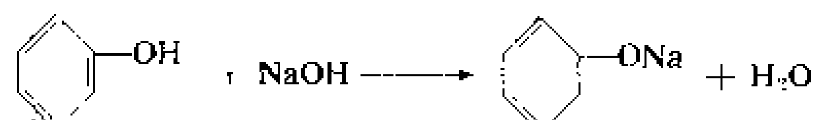


图 6-1　苯酚中 $p-\pi$ 共轭示意图　　　　图 6-2　苯氧负离子中 $p-\pi$ 共轭示意图

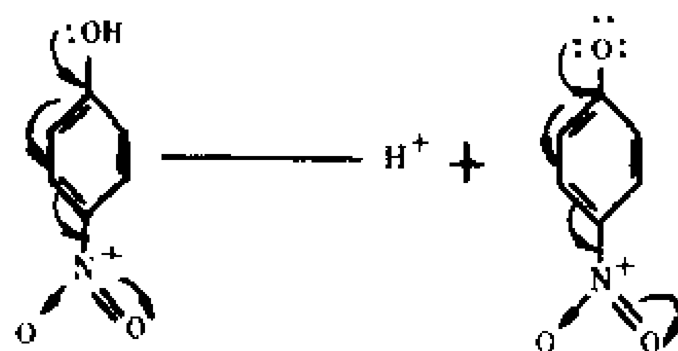
离解成的苯氧负离子，由于共轭效应的结果，氧原子负电荷分散到整个共轭体系(图 6-2)，苯氧负离子就更加稳定，这也有助于酚的离解，故苯酚呈弱酸性($pKa=10.0$)，它的酸性比醇(乙醇的 $pKa=17$)强，但比碳酸($pKa_1=6.38$)弱。所以苯酚不能与碳酸氢钠作用。反之，在苯酚钠的水溶液中通入二氧化碳，苯酚即被析出。



苯酚能与强碱(如 NaOH)作用，形成酚钠。



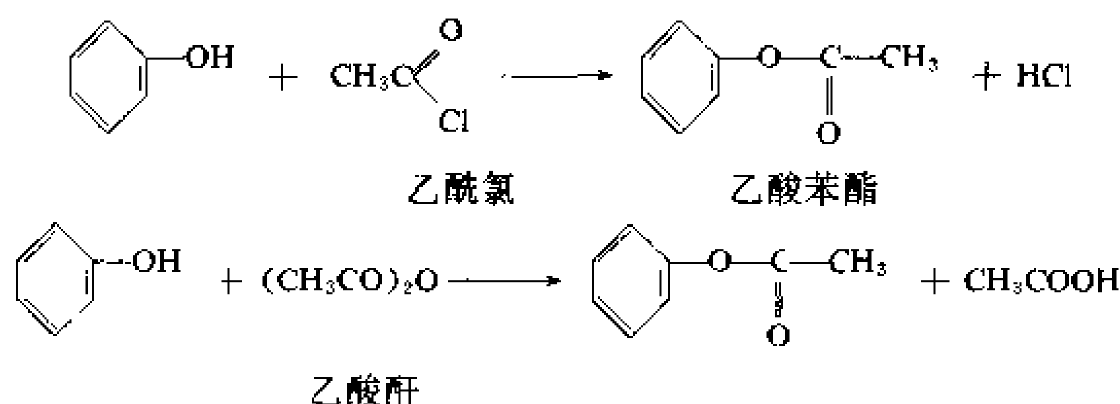
苯环上带有斥电子基时，此种基团可通过电子效应而使取代苯氧负离子稳定性降低，该取代苯酚的酸性也因之而减弱。如甲基苯酚的酸性比苯酚弱(表 6-3)。反之，当苯环上带有吸电子基团时，该取代苯氧负离子的稳定性增大，其酸性也因之而增强。例如对-硝基苯酚，由于硝基是吸电子基，诱导效应和共轭效应都使羟基氧上负电荷更好地离域而移向苯环，使羟基氢更易呈 H^+ 离子离解，并且离解生成的对-硝基苯氧负离子也更加稳定。所以对-硝基苯酚的酸性比苯酚强。很明显，酚羟基的邻-对位上硝基越多，酸性必然越强(表 6－3)。



同样道理，酚分子中C—O键比醇分子C—O键牢固，所以酚羟基比醇羟基难被取代。

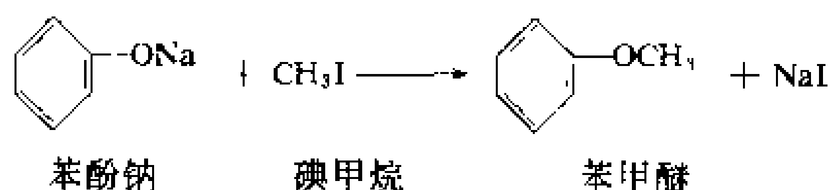
2. 成酯

酚也可成酯，但不能与酸直接酯化，通常用酰氯或酸酐进行酯化。



3. 成醚

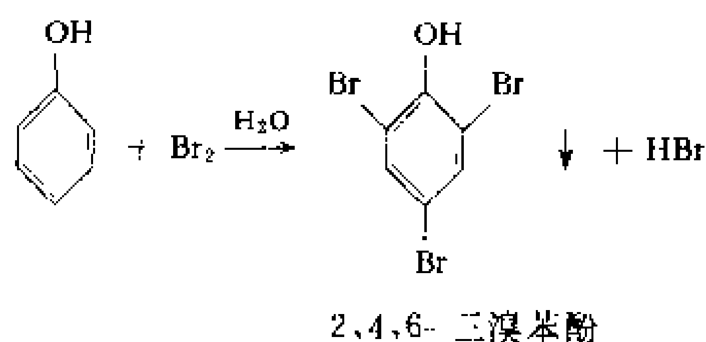
酚醚一般是由酚钠与卤代烷作用生成的。例如：



4. 苯环上的取代反应

由于羟基为强邻、对位定位基，所以酚的取代反应发生在邻、对位，并且比苯更容易取代。例如：

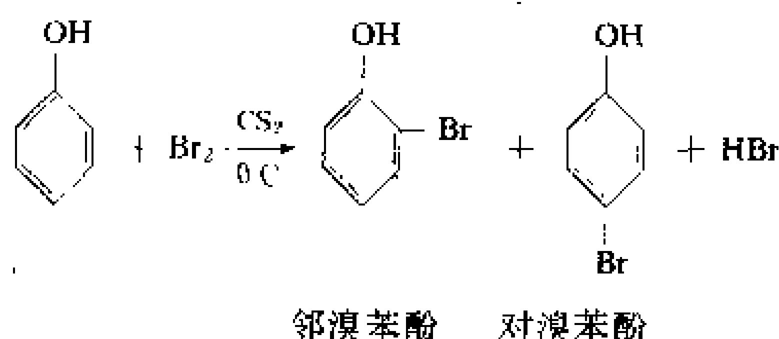
苯酚与溴水在常温下即可生成2,4,6-三溴苯酚白色沉淀。



2,4,6-三溴苯酚

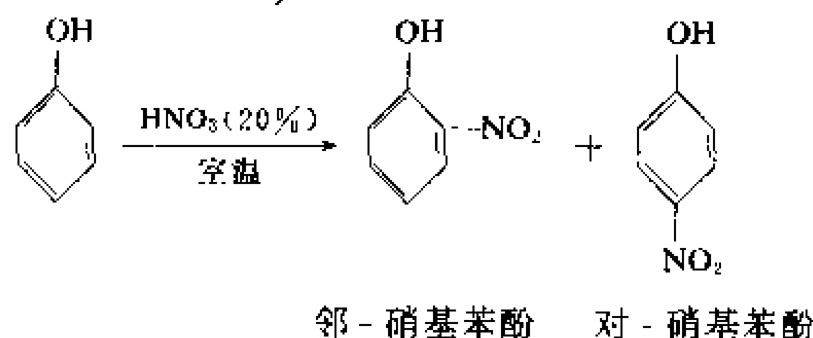
2,4,6-三溴苯酚在水中的溶解度很小，在极稀的苯酚溶液(如10ppm)中也可看出明显的混浊现象。此反应可用于苯酚的定性鉴定、定量测定或分离。

若在非极性溶剂如CCl_4或CS_2中，于低温下进行卤化，则可得到一卤代酚。例如：



邻溴苯酚　对溴苯酚

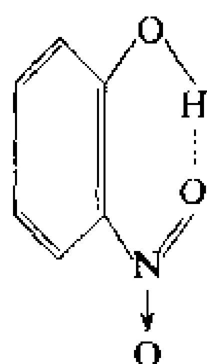
苯酚也容易硝化。苯酚在室温下用稀硝酸处理，生成邻-和对-硝基苯酚的混合物。



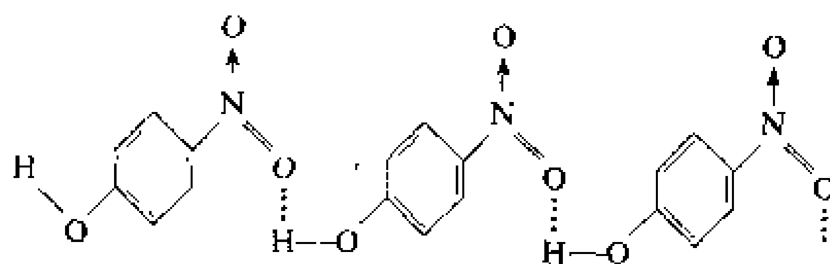
邻-硝基苯酚　对-硝基苯酚

这两种异构体可用水汽蒸馏法分开，因为邻-硝基苯酚可通过分子内形成氢键生成螯合物；对-硝基苯酚以分子间氢键呈缔合分子，所以邻-硝基苯酚分子间的引力比对-硝基苯酚的

小，易挥发，可随水蒸汽蒸馏出来，对-硝基苯酚则不能。



分子内氢键
邻-硝基苯酚
沸点 214.5℃



分子间氢键
对-硝基苯酚
沸点 279℃

苯酚与浓硝酸反应，可生成 2,4,6-三硝基苯酚。2,4,6-三硝基苯酚又名苦味酸，为黄色晶体，有苦味。分子内羟基同时受苯环上三个硝基的影响而显强酸性，可用作制造炸药及染料的原料。

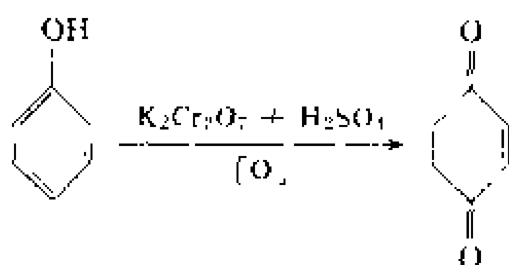
5. *与三氯化铁的颜色反应*

大多数酚类与三氯化铁溶液作用能生成有色络合物，一元酚常呈蓝色或紫色。例如，苯酚与三氯化铁作用显蓝紫色。同理邻-苯二酚显深绿色，1,2,3-苯三酚显红棕色，等等。此反应常用来鉴别酚类。但是，具有烯醇式结构的脂肪族化合物也有此反应。如乙酰乙酸乙酯的烯醇式（$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$）与三氯化铁作用显出紫色。

6. *氧化反应*

酚很易被氧化，所以进行磺化、硝化时必须控制反应条件。

苯酚与 $K_2Cr_2O_7$ 及 H_2SO_4 作用，生成黄色对-苯醌。



对苯醌（黄色）

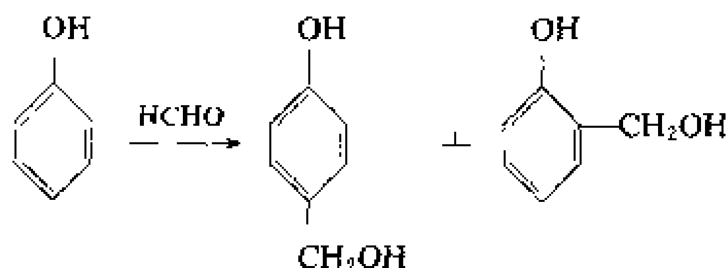
多元酚在碱性溶液中更易被氧化，特别是两个或更多的羟基互为邻或对位的多元酚更是如此。

四、重要的酚

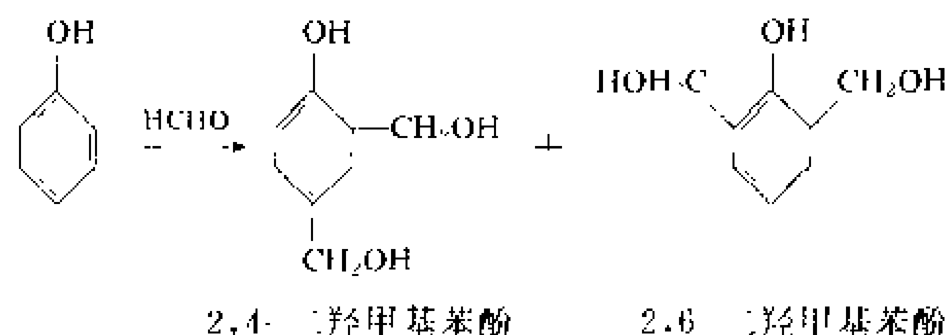
1. *苯酚*

苯酚常简称酚，俗名石炭酸，为具有特殊气味的无色晶体，在空气中常被氧化而显颜色。苯酚是重要的化工原料之一，可用来制造塑料、合成纤维、药物、染料等。

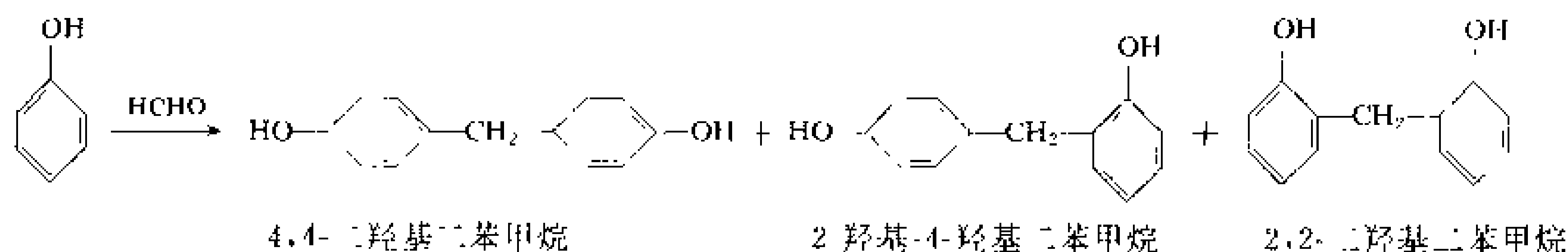
酚羟基的邻位和对位上的氢原子很活泼，在酸或碱的作用下，易与羰基化合物发生缩合反应。例如，苯酚与甲醛在低温和稀酸或稀碱存在下，首先生成羟甲基苯酚。



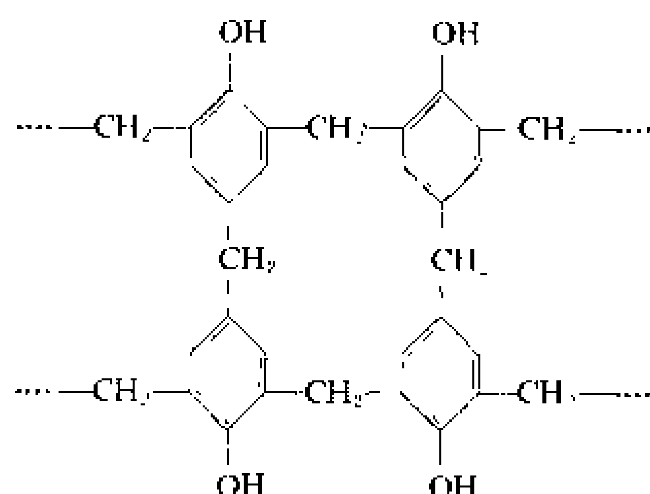
若甲醛用量较大，苯酚羟基的邻位和对位可同时引入羟甲基：



当酚过量时，可生成不含羟甲基的物质。

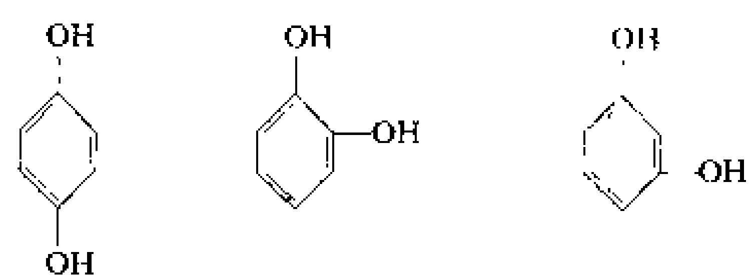


只要这些产物的邻位或对位上还有氢原子，都还可以再与甲醛作用，继续引入羟甲基，或者与另外的羟甲基苯酚分子缩合，产物再进一步缩合，最终形成具有体型结构的酚醛树脂。其部分结构可表示如下：



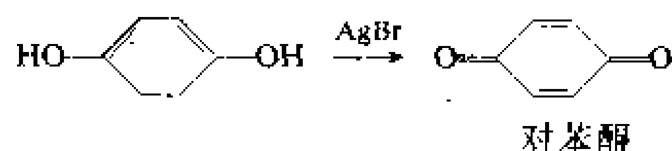
2. 对-苯二酚

苯二酚有三种异构体：



	对-苯二酚 （对氢醌）	邻-苯二酚 （儿茶酚）	间-苯二酚 （雷锁辛）
熔点：	170℃	105℃	110℃

对-苯二酚为无色晶体，能溶于水，很容易被氧化成对苯醌，故为强还原剂，可作显影剂。

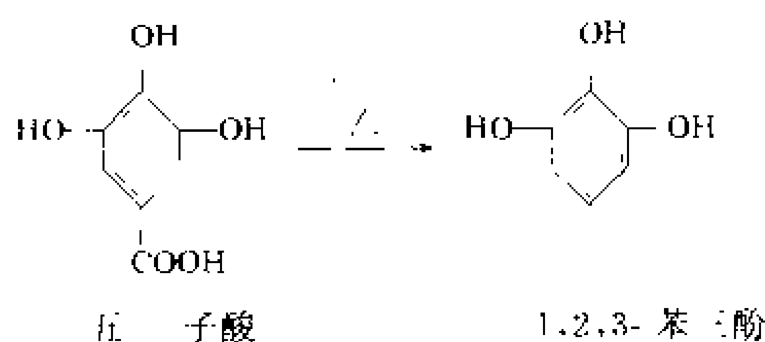


对苯醌

对苯二酚也常用作抗氧剂以保护其它物质不被氧化，还可作高分子单体的阻聚剂，防止高分子单体在储存时聚合。在合成“301”聚酯时也用它作阻聚剂。

3. 1,2,3-苯三酚

亦称连苯三酚，可由五棓子酸（没食子酸）加热去羧而得，故又叫焦性五棓子酸或焦性没食子酸。



丘 子酸　　　　1,2,3-苯三酚

丘棓子酸可从丘棓子中取得，它是丹宁的结构单元，丹宁碱液可作泥浆稀释剂。

6-3　醚

一、醚的结构和命名

醚可看作水分子中两个氢原子都被烃基取代后的产物，可用通式 R—O—R 表示。烃基可以是饱和的、不饱和的或芳香族的；两个烃基也可以相同或不同。如果两个烃基相同就叫单纯醚，简称单醚；若不相同就叫混合醚，简称混醚。

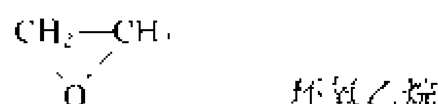
醚可以用其与氧相连的烃基来命名。简单醚就在"醚"的前面加上烃基的名称即可；命名混醚时，一般把较小的烃基放在前面；有芳基时，则把芳基放在脂肪基前面。例如：



CH_3OCH_3　甲醚(单醚)，　　$C_2H_5OC_2H_5$　乙醚(单醚)

$CH_3OC_2H_5$　甲乙醚(混醚)，　　$C_6H_5OCH_3$　苯甲醚(混醚)

氧与碳原子形成环状结构的醚叫环醚。例如：



环氧乙烷

二、醚的性质

低级醚如甲醚、甲乙醚为气体，中级醚为易挥发的液体。它们的蒸气都容易燃烧，高级醚为固体。醚的沸点比与其分子量相近的醇低得多，与分子量相近的烷烃却很接近。如甲醚与乙醇的分子量都是 46，但前者沸点为 −24.9℃，后者则为 78℃，二者竟相差 100℃左右。这是由于醚分子间和烷分子间都不能通过氢键而缔合的缘故。

低级醚在水中的溶解度较大，与含同数碳原子的醇差不多，因为醚分子中的氧也能与水分子中的氢原子形成氢键。很明显，分子中的醚键增多，水溶性也随之增大。

醚能和许多有机化合物相互溶解，所以醚是重要的有机溶剂。

某些醚的物理常数见表 6—4。

表 6—4　醚的物理常数

名　称	结　构　式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})
甲　醚	CH_3OCH_3	−139	−24.9	……
甲乙醚	$CH_3OCH_2CH_3$		7.6	0.725(℃)
乙　醚	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	−116	34.5	0.713
正丙醚	$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$	−112	91	0.736
异丙醚	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	−60	69	0.726

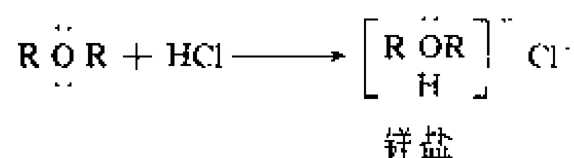
续表 6—4

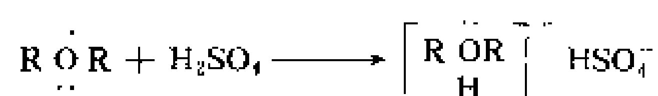
名称	结构式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})
正丁醚	$CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_3CH_3$	−98	140.7	0.769
正戊醚	$CH_3(CH_2)_4O(CH_2)_4CH_3$	−69	190	0.774
苯甲醚	$C_6H_5OCH_3$	−37	154	0.994
二苯醚	$C_6H_5OC_6H_5$	27	258	1.073
环氧乙烷	$CH_2—CH_2$ \ / O	−11	11	0.882^{10}
四氢呋喃(THF)	(五元环,含 O)	−65	67	0.888
1,4-二氧六环(二噁烷)	O $\langle$ $CH_2—CH_2$ / $CH_2—CH_2$ $\rangle$ O	12	102	1.036

醚分子中的氧原子成键时进行了 sp^3 不等性杂化,与两个烃基形成两个 C—O σ 键,另外两个 sp^3 杂化轨道都为孤电子对所占据。分子的极性很小;常温下不与金属钠、碱等试剂作用,其稳定性仅次于烷烃。但由于有 C—O—C 键存在,所以又可以发生一些特殊反应。

1. 形成鎓盐

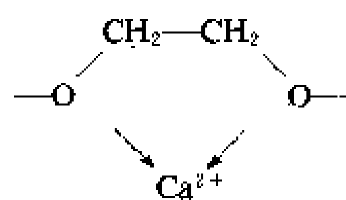
醚能溶于浓 H_2SO_4 和浓盐酸等强酸中,这是因为醚链上的氧原子带有的孤电子对,能与强酸中的氢离子以配价键方式结合,形成类似盐类的化合物,称为 盐。





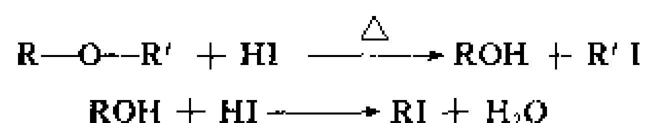
醚氧原子对质子的作用力不强,鎓盐只能在低温和浓酸中存在,遇水即分解出原来的醚。实验室中可利用此反应把醚从烷烃与醚的混合物中分离出来。

醚氧原子还可与 Al^{3+}、Ca^{2+}等成配价结合,所以聚氧乙烯链能吸附在粘土表面。

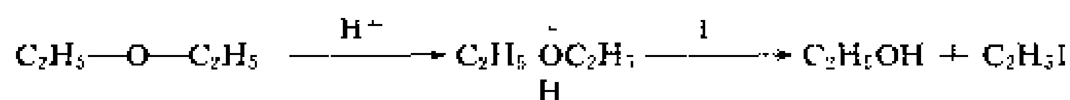


2. 醚链的断裂

醚与强酸(常用氢碘酸)共同加热时,醚键断裂而生成碘代烷和醇,该醇又可与过量的氢碘酸作用,生成碘代烷。



反应中,醚与氢碘酸首先形成鎓盐,使 C—O 键的极性增大,然后,碘离子与鎓盐反应,C—O 键断裂。



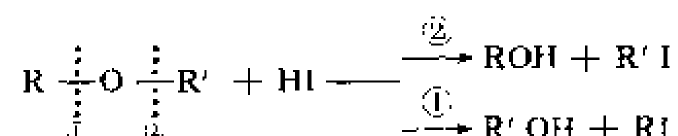
芳醚与氢碘酸作用时,氧原子与芳基之间产生 p—π 共轭而结合得较牢。在这种情况下,总是烷

氧间的 C—O 键断裂，生成酚和碘代烷。例如：

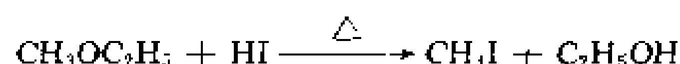


二芳基醚不发生此种反应。

混醚与氢碘酸反应时，键的断裂可有两种方式：



一般是含碳原子较少的烷基与碘结合成碘代烷，例如：



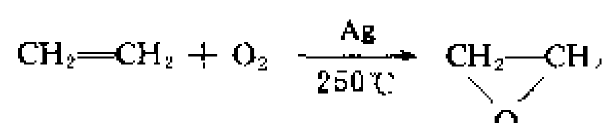
3. 形成过氧化物

在光和空气存在的条件下，醚容易形成过氧化物，其结构尚不完全清楚。一种可能是发生在 α 碳氢键上。例如乙醚的过氧化物可能为 $CH_3CH(OOH)OC_2H_5$，它为较重、且有刺激性的油状液体，很容易爆炸。因其沸点较高，所以在蒸馏时便遗留在蒸馏瓶中，若继续加热，就可能发生爆炸事故。因此，醚应保存在棕色瓶中。贮存过久的醚，在蒸馏之前，必须检查是否有过氧化物生成。为此，可取少量待查的醚与淀粉-KI 试液一起摇动，如有蓝色出现，表示有过氧化物生成，可用适量的 5%$FeSO_4$ 溶液处理，以使过氧化物破坏掉。

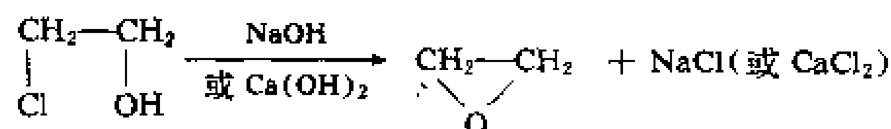
三、环氧乙烷

这是最简单的环醚，沸点 −11℃，能溶于水、醇、乙醚。

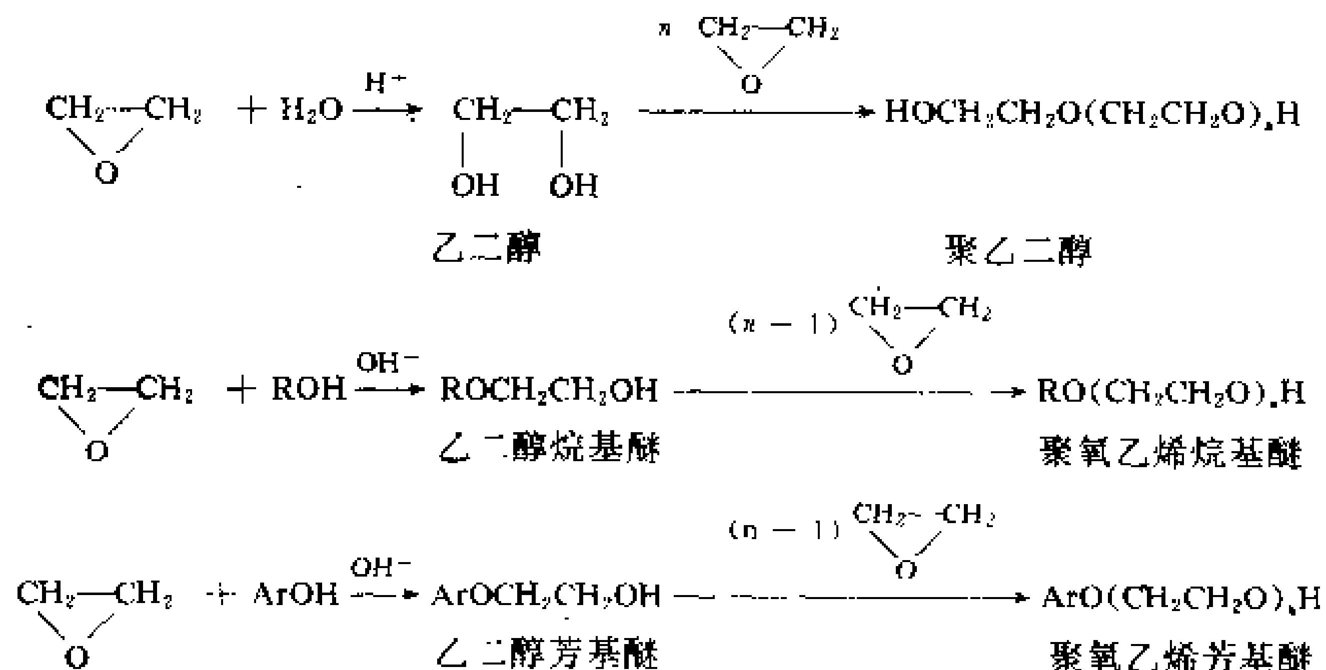
环氧乙烷可用乙烯在银作催化剂下直接氧化而成。



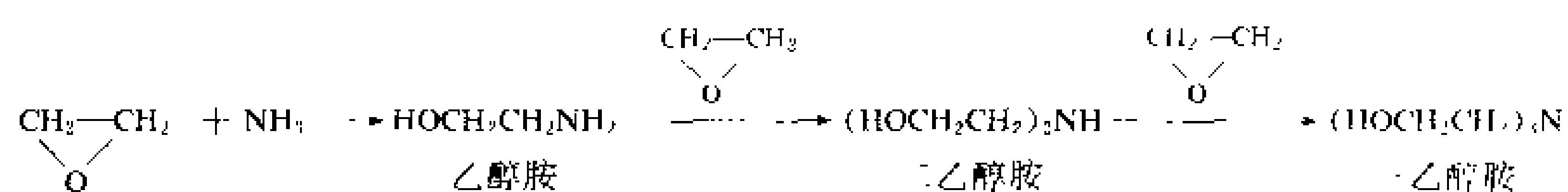
也可将乙烯先变成氯乙醇，再用碱处理来获得。



环氧乙烷为三员环状化合物，存在着较大环张力，很不稳定，容易发生破环反应。例如在酸或碱催化下，可与水、酚、醇、氨、HX 等含活泼氢的化合物进行加成反应。

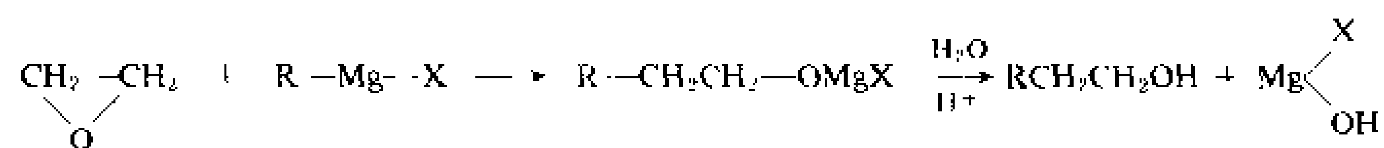


醇、酚与多个环氧乙烷的加成物称为聚氧乙烯醚，这类聚醚可通过氢键而溶于水或附于极性物质的表面，故可作处理泥浆的非离子型表面活性剂。



三种乙醇胺都与水混溶,可用作制造乳化剂及原油破乳化剂的原料。

环氧乙烷和格氏试剂反应,可得到一次增加两个碳原子的伯醇。



第七章　醛和酮

醛、酮分子内都含有羰基 $>C=O$，故称羰基化合物。醛分子的羰基碳原子接的是一个烃基和一个氢原子，可用通式 $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ 表示，$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$（简写为 $-CHO$）叫醛基。酮分子的羰基接的是两个烃基，通式为 $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$，常写为 RCOR。分子式相同的醛和酮，互为官能团异构体。例如 CH_3CH_2CHO 和 CH_3COCH_3。

7-1　醛、酮的分类和命名

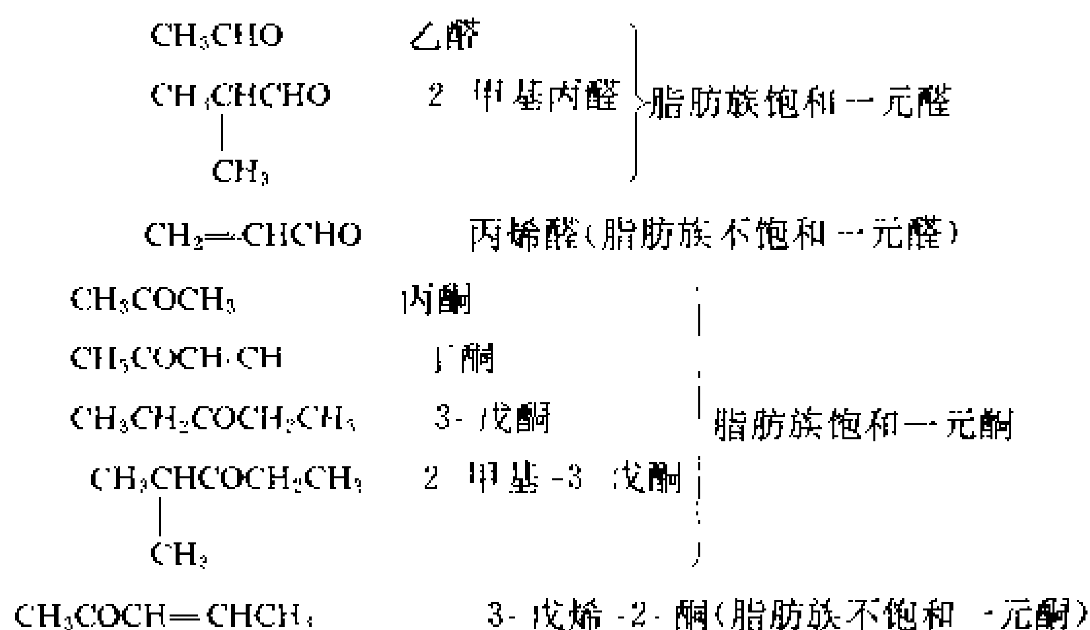
一、分类

醛、酮可根据与羰基碳原子连接的烃基结构情况分为脂肪族醛、酮和芳香族醛、酮；饱和醛、酮及不饱和醛、酮。还可按分子内所含羰基数目而分为一元醛、酮及二元醛、酮等。

酮与醚相似，还可依照羰基所连的两个烃基是否相同而分为单酮（两个烃基相同）和混酮（两个烃基不同）；羰基碳原子参与成环结构的叫环酮。

二、命名

脂肪族醛、酮的系统命名原则是：取含羰基碳的最长碳链作主链，依碳原子数目称作某醛或某酮。取代基（如果有的话）和羰基的位次仍按从离羰基最近一端开始，把主链碳原子编号的办法来决定；然后把取代基和羰基的位次与名称分别写在母体名称的前面。不过，因为醛基始终处于第一位，所以它就不必再标出。例如：



CH_3CHO　乙醛
$CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CHO$　2-甲基丙醛
（以上为脂肪族饱和一元醛）

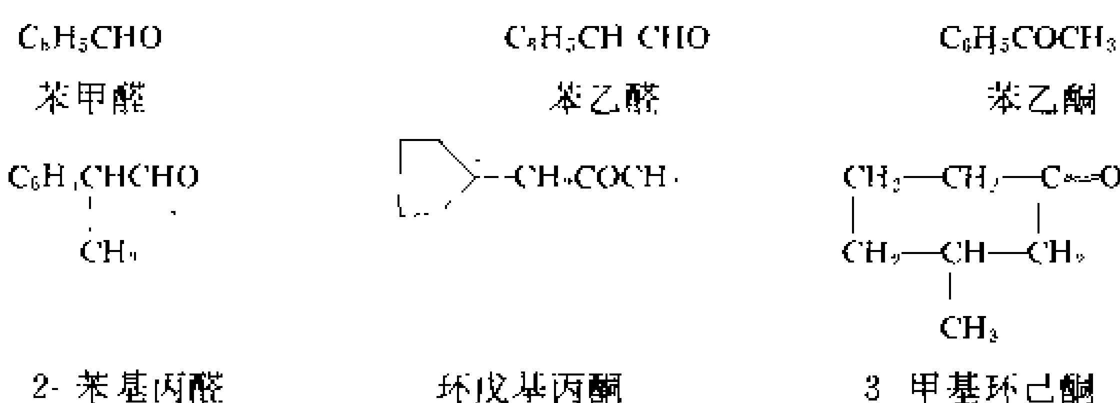
$CH_2=CHCHO$　丙烯醛（脂肪族不饱和一元醛）

CH_3COCH_3　丙酮
$CH_3COCH_2CH_3$　丁酮
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$　3-戊酮
$CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}COCH_2CH_3$　2-甲基-3-戊酮
（以上为脂肪族饱和一元酮）

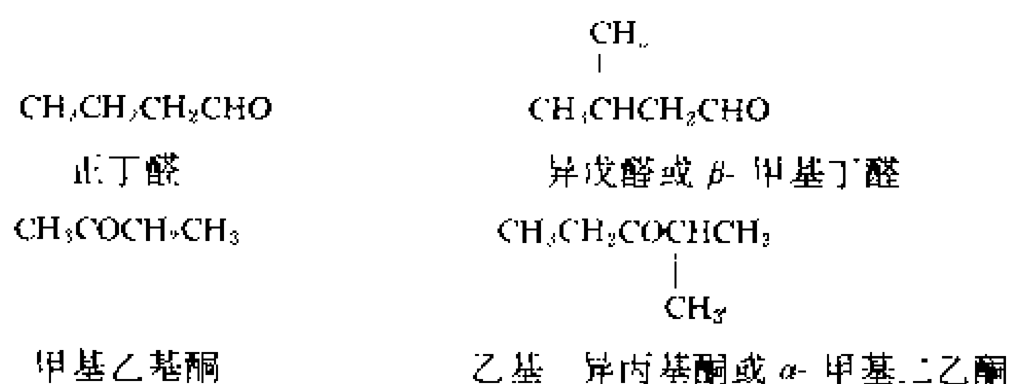
$CH_3COCH=CHCH_3$　3-戊烯-2-酮（脂肪族不饱和一元酮）

对芳香族醛、酮及脂环族醛、酮命名时，一般将芳烃及脂环烃基视为取代基。若羰基碳包含

在环内(环酮),则在名称前面加一"环"字;若环上还有取代基,命名时,从酮基碳开始将碳环编号,并使取代基的位次最小,再写出全名,例如:



比较简单的醛、酮常用普通命名法。醛与醇相似,按分子中碳原子数从少到多而分别称为甲醛、乙醛、丙醛等;酮与醚相似,根据羰基碳原子所连的两个烃基而称为某酮。带有取代基时,从与羰基相邻的碳原子开始,用 α,β,γ 等希腊字母依次编号,以确定取代基的位次,例如:



7-2 醛、酮的物理性质

醛、酮本身都不能通过氢键而缔合,但羰基极性较强,所以分子间的吸力大于烷和醚,但又小于醇,故沸点比分子量相近的烷和醚高,低于相应的醇。例如丙醛分子量 58,沸点 49℃;丙酮分子量 58,沸点 56℃;正丙醇分子量 60,沸点 97℃;而甲乙醚分子量 60,沸点仅为 8℃,丁烷分子量 58,沸点却仅为 −8℃。醛、酮的羰基能与 H_2O 形成氢键,所以低级醛、酮(四个碳原子以下)易溶于水,醛、酮在水中的溶解度随分子量的增大而逐渐减小,高级醛、酮不溶于水,但所有醛、酮都易溶于有机溶剂。

甲醛在常温下为气体,C_{12}以下的醛、酮都是无色液体,高级醛、酮和芳香酮多为固体。一些低级醛类具有刺激性臭味,中级醛、酮和一些芳香醛有特殊的香味,可用于化妆品和食品工业。

表 7—1 醛、酮的物理常数

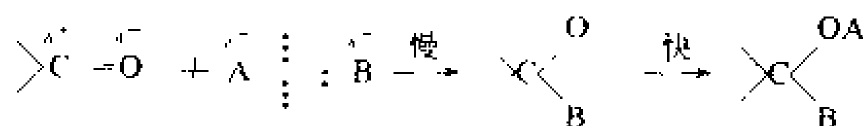
名 称	结 构 式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	溶解度(g/100g 水)
甲 醛	HCHO	−95	−19.5	0.815	55
乙 醛	CH_3CHO	−123	20.8	0.781	溶
丙 醛	CH_3CH_2CHO	−81	48.8	0.807	20
丁 醛	$CH_3CH_2CH_2CHO$	−97	74.7	0.817	4
苯甲醛	C_6H_5CHO	−26	179	1.046	0.33
丙 酮	CH_3COCH_3	−95	56	0.792	溶
丁 酮	$CH_3COCH_2CH_3$	−86	79.6	0.805	35.3
2-戊酮	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	−77.8	102	0.812	几乎不溶
3-戊酮	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	−42	102	0.814	4.7
苯乙酮	$C_6H_5COCH_3$	−19.7	202	1.026	微溶
二苯酮	$C_6H_5COC_6H_5$	48	306	1.098	不溶

7-3 醛、酮的化学性质

羰基中，碳和氧以双键相结合，成键情况类烯烃。羰基碳原子呈 sp^2 杂化状态，分别与烃基（氢）、氧形成三个 σ 键，且处同一平面上，碳余下一个未杂化 p 电子与氧上 p 电子侧面重叠形成 π 键。因此羰基中双键由一个 σ 键和一个 π 键构成。由于氧电负性大，使羰基极性大，偶极矩为 2.3～2.9D，可表示如下：



因此，碳氧双键容易发生加成反应。由于带部分或负电荷的氧原子比带部分正电荷的碳原子稳定，因而在与极性试剂发生加成反应时，首先是试剂分子带负电荷的部分（如 CN^-、HSO_3^- 等）加到带正电荷的羰基碳上，然后是带正电荷的部分（如 H^+ 等）加到带负电荷的羰基氧上。此反应中，决定反应速度的是第一步，这种由亲核试剂进攻而发生的加成反应，叫做亲核加成反应。可概括表示如下：

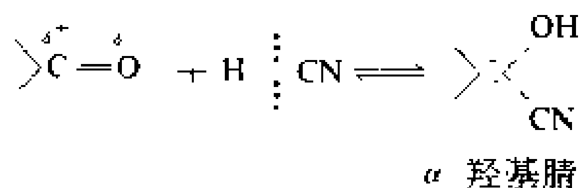


一般来说，醛比酮活泼，甚至某些反应为醛所特有，酮则不能发生。其原因为酮分子的羰基碳连的是两个烃基；醛的羰基至少连有一个体积很小的氢原子（甲醛连的是两个氢原子），无论从空间效应或电子效应考虑，都对醛基的反应有利。

醛、酮还可以发生 α 氢的反应，以及氧化还原反应等 所以醛、酮是有机合成中极为重要的物质。

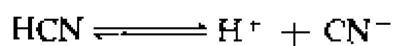
1. 羰基的亲核加成反应

（1） 与氢氰酸加成　　醛和甲基酮能与氢氰酸发生加成反应，生成 α-羟基腈（或叫 α 氰醇）。



α 羟基腈

此反应进行的速度为碱大大加快，而酸则反而减慢。这一事实可这样来说明：

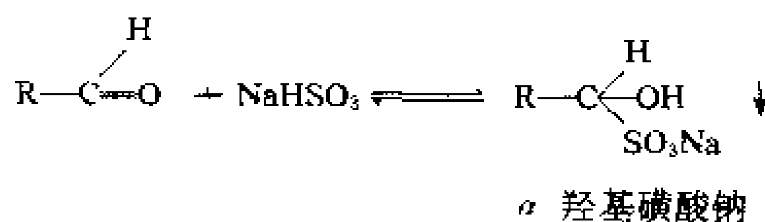


$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

碱能使平衡向右移动，CN^- 离子浓度因而增大，与此相反，酸则使 CN^- 离子浓度降低。由此可见，醛、酮与氢氰酸的加成反应中，起决定作用的是 CN^- 离子浓度。这就从实验上证明了醛、酮的加成反应是亲核加成反应。

氰基能水解成羧基；还原成氨基，所以醛、酮与氢氰酸的加成产物——羟基腈是有机合成的重要中间产品。此反应为增长碳链的方法之一。

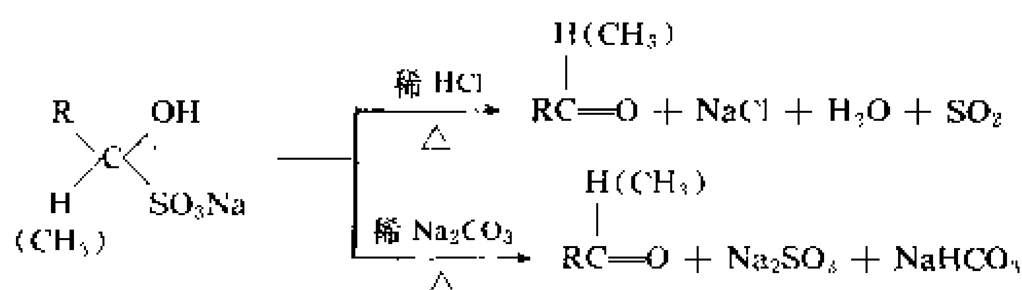
（2） 与亚硫酸氢钠加成　　醛、脂肪族甲基酮及少于八个碳原子的环酮与过量的饱和亚硫酸氢钠（40%）作用，可得到白色固体加成物。



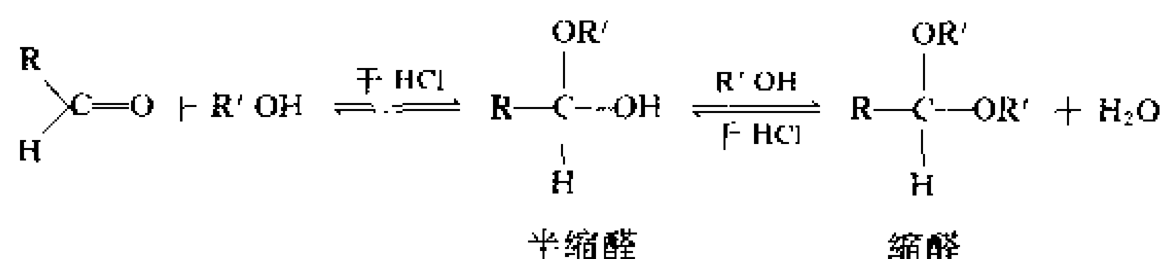
α 羟基磺酸钠

反应活性：　$HCHO > CH_3CHO > CH_3COCH_3 > C_6H_5COCH_3 > C_6H_5COC_6H_5$

产物不溶于过量的饱和亚硫酸氢钠溶液和乙醚；但溶于水。因为此反应是可逆的，加成物与稀酸或 Na_2CO_3 共热，又可分解出原来的醛、酮。因此，应用此法，可从有关混合物中分离醛和甲基酮。



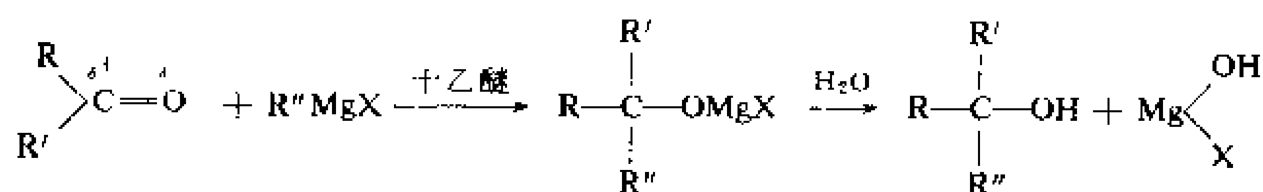
(3) 与醇加成　在干燥 HCl 或浓 H_2SO_4 作用下，醛可以和一分子醇发生加成反应，生成很不稳定的半缩醛；还可再与一分子醇作用，失去一分子水，生成稳定的缩醛。



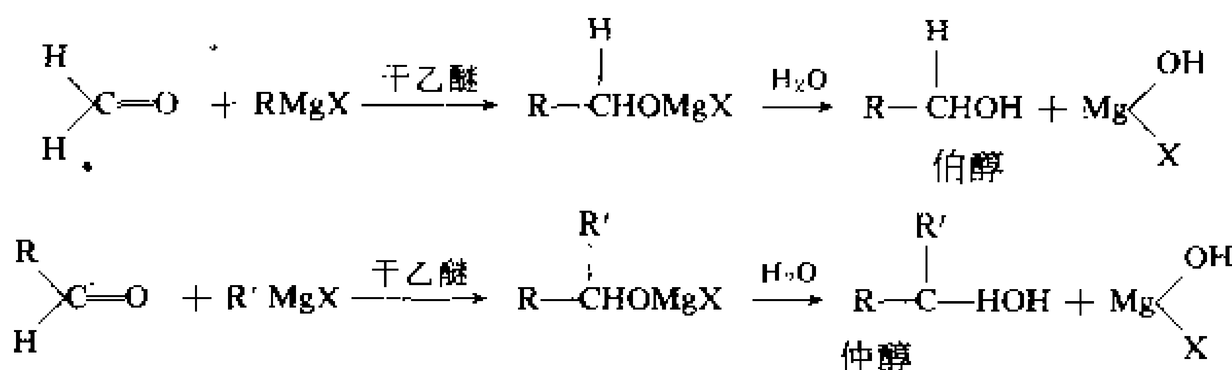
缩醛在碱性溶液中很稳定，不与氧化剂作用，但能与稀酸反应，生成原来的醛和醇。故在有机合成中可用生成缩醛的方式来保护醛基。

酮在同样条件下一般不与一元醇加成。

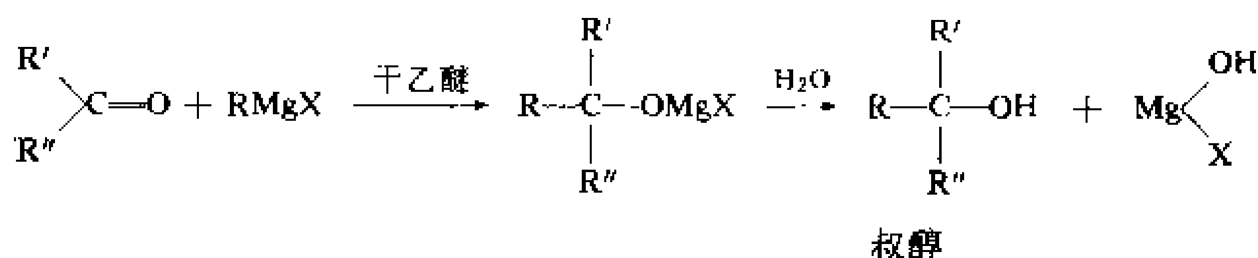
(4) 与格氏试剂反应　醛、酮在干燥乙醚溶剂中，与格氏试剂作用，生成加成物，再水解，生成醇：



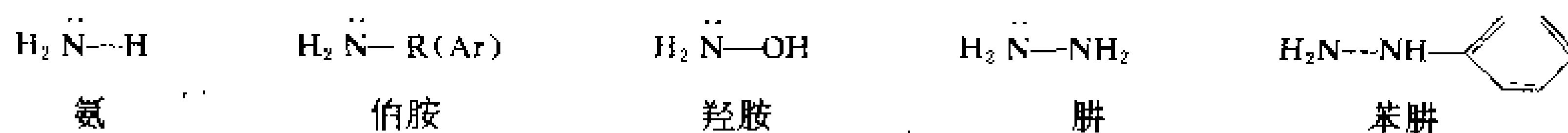
甲醛与格氏试剂作用生成伯醇；其它醛与格氏试剂作用生成仲醇：

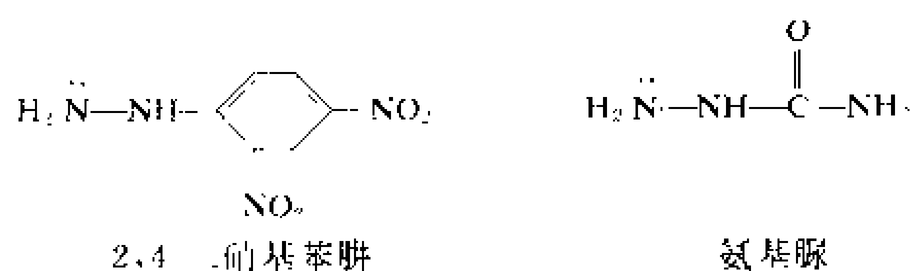


酮与格氏试剂作用生成叔醇：

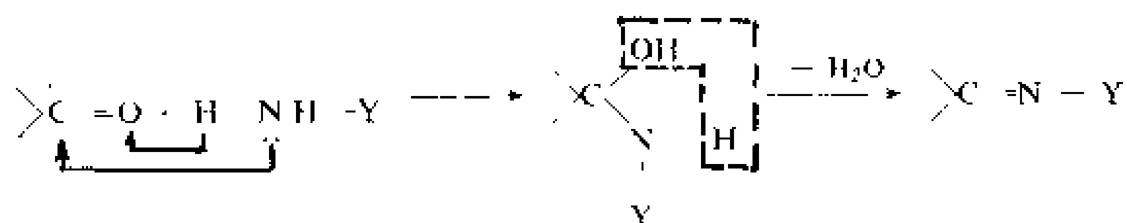


(5) 与氨的衍生物加成　醛，酮都可与羟胺，肼，苯肼，2,4-二硝基苯肼，氨基脲等氨的衍生物作用，生成不稳定的加成物；然后再失去一分子水，生成相应的含碳氮双键的化合物。由于这些氨的衍生物都是和羰基作用，所以把它们称作羰基试剂。

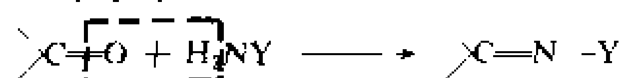




上列羰基试剂可用 $H_2\ddot{N}-Y$ 表示，Y 代表氨基(H_2N-)以外的基团。它与羰基化合物的反应为：

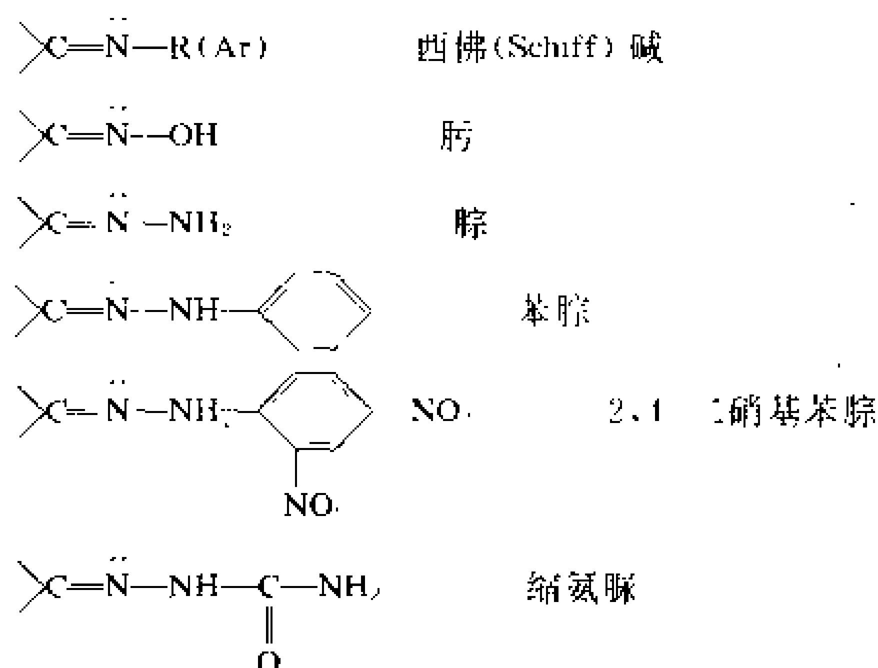


实际上相当于分子间脱去一分子水：

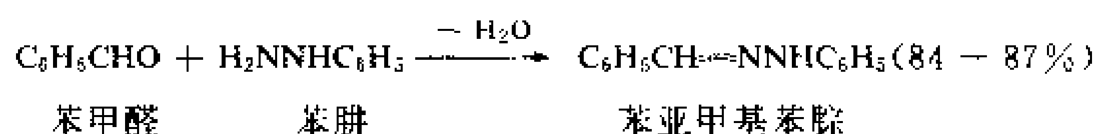


因此，醛、酮与氨的衍生物的作用是一种加成-缩合反应。

醛、酮与氨衍生物的加成-缩合产物如下所示：



例如：

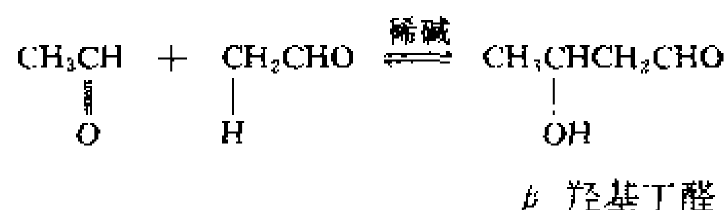


肟、苯腙和缩氨脲大都为白色固体，有一定的晶形和熔点，且易于纯化；这些化合物与稀酸共沸，又可水解成原来的醛或酮，所以常用来鉴定、分离和提纯醛、酮。

2. *α*-氢的反应

与羰基直接相连的碳原子上的氢原子叫 *α*-氢原子，简称 *α*-氢。*α* 氢受羰基的影响，活性增大，易形成质子，可被卤素取代等。

(1) 羟醛缩合反应　在稀碱(最常用的为稀 NaOH)的作用下，具有 *α*-氢的一个醛分子可与另一分子醛的羰基发生加成反应，生成 *β* 羟基醛，这种反应叫做羟醛缩合反应(也叫醇醛缩合)。



β-羟基丁醛

羟醛缩合反应的历程可表示如下：

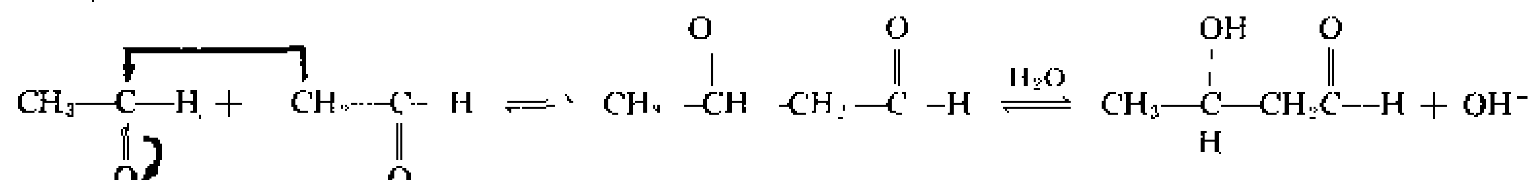
首先是催化剂碱与活泼的 α 氢结合，生成水和一个负碳离子：



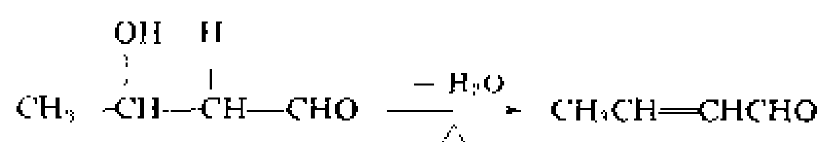
该负离子的负电荷离域而分散到三个原子（二个碳和一个氧）周围，使之比较稳定。如：



其次，负离子作为亲核试剂，进攻另一分子乙醛的羰基碳原子而发生亲核加成反应，生成烷氧负离子，它能从水分子夺取一个质子而生成羟基醛。

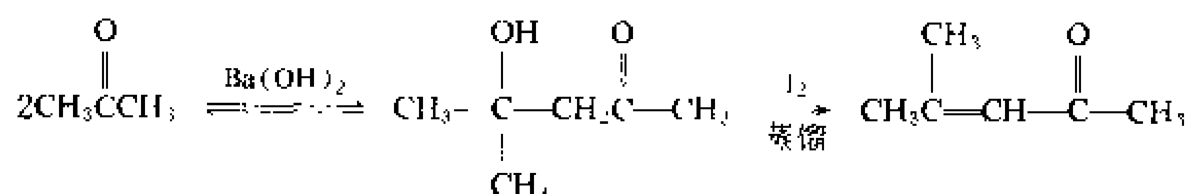


β-羟基醛的 α-氢比较活泼，并且失水后生成的 α,β-不饱和醛具有共轭双键，因而比较稳定。所以 β-羟基醛容易失去一分子水。例如：



2-丁烯醛（巴豆醛）

酮类在相同条件下，虽然也能发生类似的羟醛缩合反应，但由于电子效应和空间效应的影响，反应很不顺利，在整个平衡体系中缩合产物只占百分之几。

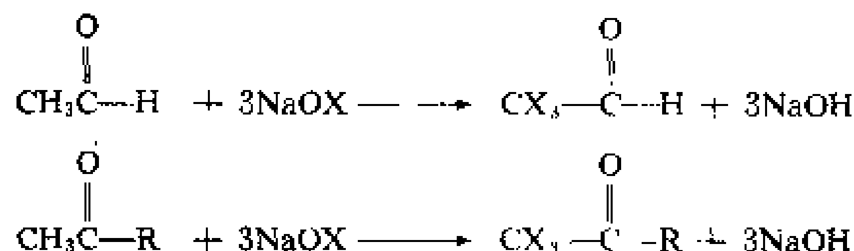


4-甲基-4-羟基-2-戊酮　4-甲基-3-戊烯-2-酮

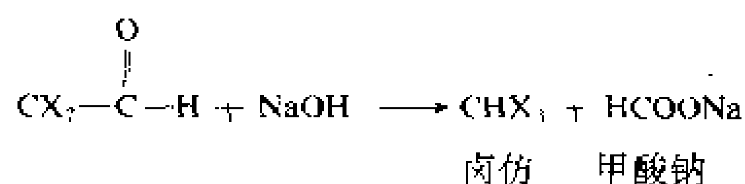
如果能使缩合产物一经生成就从平衡体系中移去，可使产率提高到 80%。

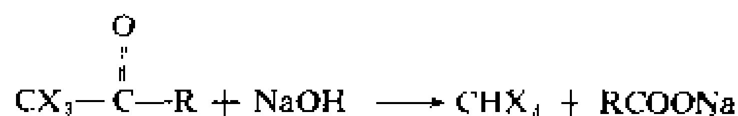
从上式可以看出，通过羟醛缩合反应，可使原料醛的碳原子数增加一倍。这是有机合成中增长碳链的方法之一。虽然由两种不同的含 α 氢的醛、酮进行羟醛缩合反应后，也能增长碳链，但所得产物是数种羟醛的混合物，实用意义不大。

（2）卤仿反应　醛、酮的 α-氢在碱性条件下（常用次卤酸钠或卤素的碱溶液）能被卤素取代（也称卤代），如果同一 α 碳原子上有三个氢原子，则生成 α-三卤代衍生物。



反应生成的 α-三卤代衍生物，由于三个卤原子的吸电子效应集中在同一个碳原子上，使该碳原子的正电性大大增强，因而易被 OH^- 进攻，发生碳碳键断裂，生成三卤甲烷（俗称卤仿）和羧酸盐。

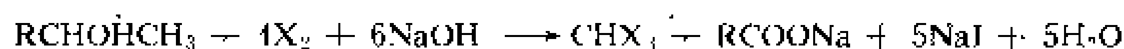




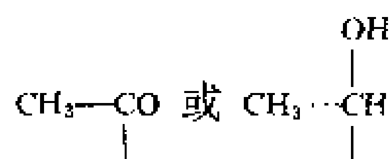
人们根据反应主要产物——卤仿而把此反应称为卤仿反应。很明显，只有在同一个 α 碳原子上有三个氢原子的醛、酮才能发生卤仿反应。

由于次卤酸钠既是卤化剂，又是氧化剂，所以凡能被次卤酸氧化生成具 α-甲基醛(酮)的化合物，均可发生卤仿反应。例如，乙醇、异丙醇或 $RCHOHCH_3$ 类醇均可发生卤仿反应。





卤仿反应可用来制备比反应物少一个碳原子的产物(羧酸)，故为缩短碳链的方法之一。碘仿 CHI_3 是难溶于水的黄色晶体，有特殊气味，容易检查出来，所以常用碘仿反应鉴别具有

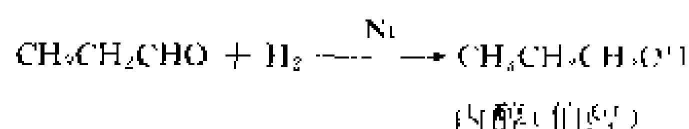


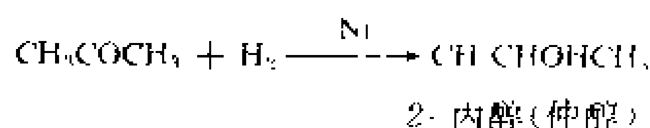
结构的化合物。次氯酸钠和次溴酸钠虽然也能发生类似的卤仿反应，但生成的氯仿和溴仿是无色液体，不适宜用于鉴别。

3. 氧化和还原反应

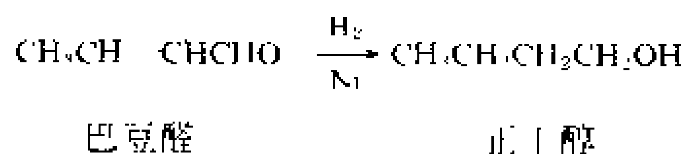
醛、酮既能氧化成酸，也能还原成醇。

(1) 还原反应　醛、酮可用催化氢化法还原成醇，这是从醛、酮制备醇的方法。例如：

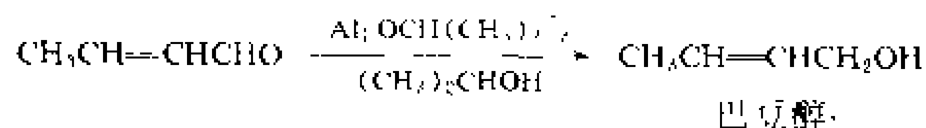




若分子中还有可被还原的 C=C、C≡C 等基团存在，也可同时把它们还原成饱和键。例如：



但某些特殊还原剂如氢化锂铝($LiAlH_4$)，硼氢化钠($NaBH_4$)或异丙醇铝 $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ 有较高的选择性，只能把羰基还原成羟甲基，对 C=C、C≡C 等基团则无影响。例如：



但氢化铝钠的还原能力较强，它除了能还原羰基外，还可以还原—COOH，—COOR，—$CONH_2$ 等基团。

(2) 氧化反应　醛、酮结构上的差别引起了它们对氧化剂作用的难易不同。醛的羰基碳原子所连的氢原子极易被氧化。所以它是一种强还原剂，而酮则不然。因此，可用特定的氧化剂来区别醛和酮。实验室常用的一种弱氧化剂吐伦(Tollens)试剂，是硝酸银的氨溶液，与醛反应时，醛被氧化成含相同碳原子数的羧酸，银离子还原成金属银附于容器内壁，形成银镜，故称银镜反应。



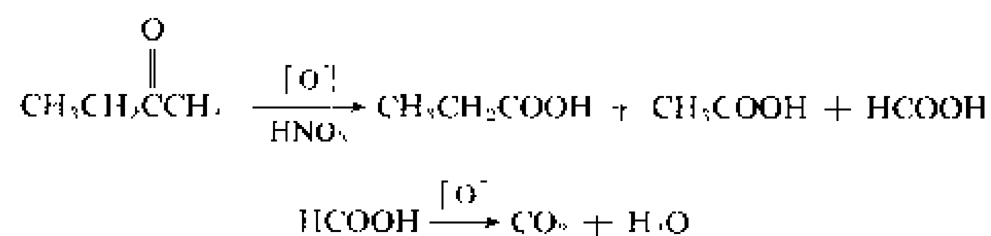
另一种常用的弱氧化剂为斐林(Fehling)试剂，它包括两部分：一为硫酸铜溶液，一为氢氧化钠与酒石酸钾钠的混合溶液，使用时，将它们等量混合即可。酒石酸钾钠的作用在于保证

Cu^{2+}不呈 $Cu(OH)_2$ 沉淀，而呈络合物*存在。与醛作用时，醛氧化成同碳原子数的羧酸，Cu^{2+}离子还原成 Cu_2O(红色沉淀)。芳香族醛无此反应。



$$RCHO + Cu(OH)_2 + NaOH + H_2O \xrightarrow{\triangle} RCOONa + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

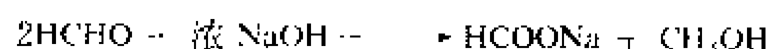
酮不被上述两种氧化剂氧化，但在剧烈氧化条件下与 $KMnO_4$、HNO_3 等强氧化剂反应，则碳链断裂，生成含碳原子数比原有酮少的羧酸等。例如：



$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[HNO_3]{[O]} CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + HCOOH$$

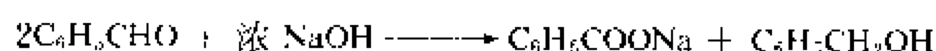
$$HCOOH \xrightarrow{[O]} CO_2 + H_2O$$

(3) 歧化反应　　不含 α 氢的醛在浓碱作用下，一分子醛氧化成酸，另一分子醛还原成醇，这种反应叫歧化反应。又叫康尼查罗(Cannizzaro)反应，也叫自氧化还原反应。例如：



$$2HCHO + 浓NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$$

甲酸钠



$$2C_6H_5CHO + 浓NaOH \longrightarrow C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH$$

苯甲酸钠　　苯甲醇



$$2(CH_3)_3CCHO + 浓NaOH \longrightarrow (CH_3)_3CCOONa + (CH_3)_3CCH_2OH$$

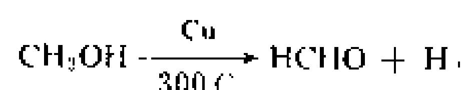
三甲基乙酸钠　2,2-二甲基丙醇

7-4　重要的醛和酮

一、甲醛 HCHO

甲醛为无色有刺激气味的气体，沸点－19.5℃，易溶于水，40%的甲醛水溶液商业上叫做"福尔马林"，医药上作消毒剂，也常用来保护生物标本，工业上主要用来合成塑料。

工业上常用甲醇催化脱氢法制甲醛。近年来以天然气为原料进行控制氧化来制备。

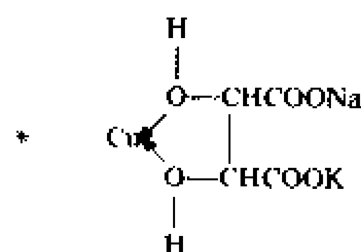


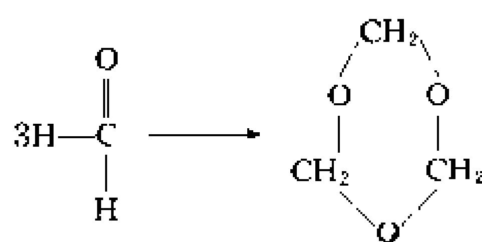
$$CH_3OH \xrightarrow[300℃]{Cu} HCHO + H_2$$

甲醛具有特殊结构，羰基碳连的是两个氢原子(其它的醛只连一个氢原子)。所以表现出一些特殊性质。

甲醛在浓碱作用下发生歧化反应而不发生羟醛缩合，非常容易聚合，在不同条件下生成不同的聚合物。例如，气态甲醛在常温下能自动聚合为三聚甲醛，也可由 60－65%的甲醛水溶液在少量 H_2SO_4 存在下煮沸来获得三聚甲醛。三聚甲醛为白色晶体，熔点 62℃，其结构与缩醛相似，在中性或碱性条件下很稳定，不表现醛的性质，在酸存在下加热分解为甲醛。将甲醛溶液蒸发时，可得到多聚甲醛。含有多于 100 个甲醛分子的多聚甲醛，为无色固体，不溶于水，在 180－200℃时又分解为甲醛。因此，多聚甲醛是保存和运输气体甲醛的有效方法。

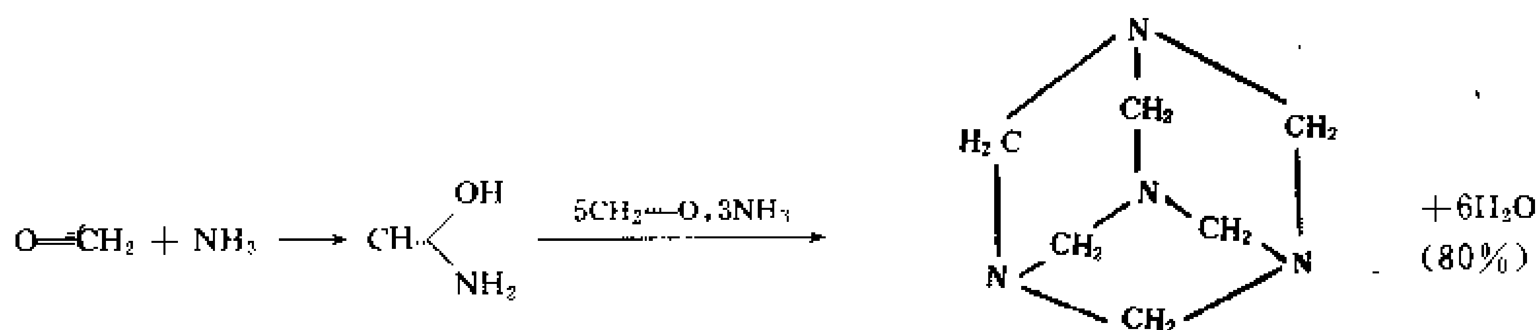
---

* 



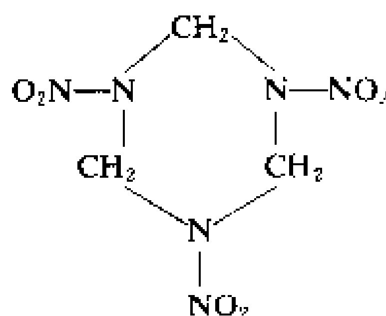
三聚甲醛

甲醛与氨作用生成环状化合物——环六亚甲基四胺，俗称乌洛托品(Urotropine)。



环六亚甲基四胺

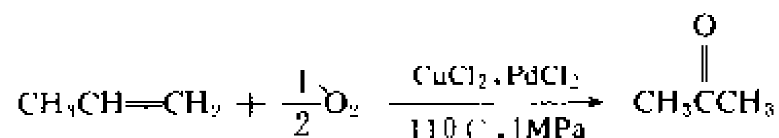
环六四亚基四胺为无色晶体，熔点 263℃，易溶于水，有甜味，装入防毒面具可解光气之毒。医药上用作利尿、治风湿疼及尿道消毒剂，还可作橡胶的硫化促进剂、纺织品防缩剂。与 HNO_3 作用，生成三亚甲基硝胺，后者有强烈的爆炸性，可用作炸药。其结构如下：

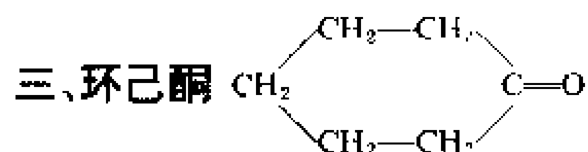


二、丙酮 CH_3COCH_3

丙酮为无色液体，易挥发、易燃烧、具特殊香味。沸点 56℃，能与水、乙醇、乙醚、氯仿等混溶，并能溶解树脂、橡胶、赛璐珞、油脂等。故为重要的溶剂之一。丙酮也是重要的有机合成原料。可用来合成有机玻璃，制取氯仿、碘仿、无烟火药、人造纤维、环氧树脂等。

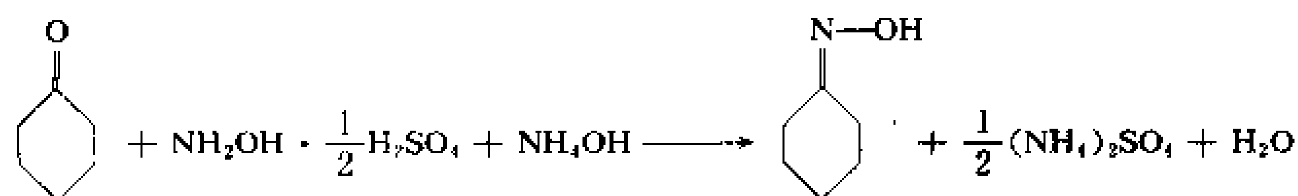
工业上较老的制法是用石油热裂所得的丙烯为原料，先制成异丙醇再将后者氧化而成。现在是直接将丙烯氧化成丙酮。

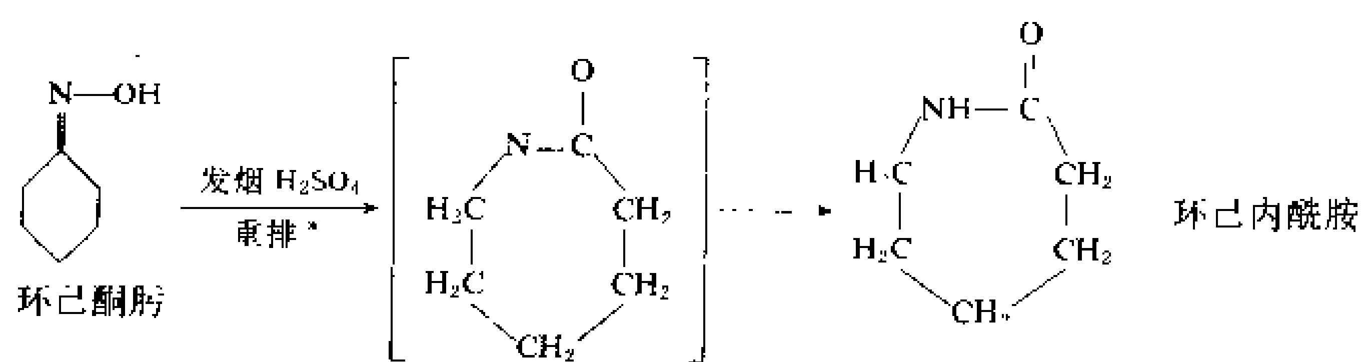


三、环己酮 

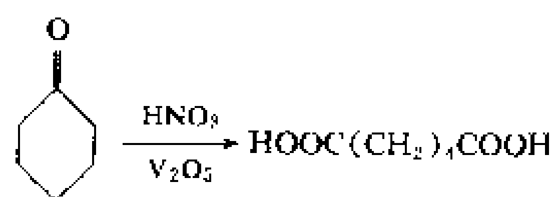
环己酮为无色液体，熔点 −45℃，沸点 156℃，可用作溶剂。工业上主要用来合成尼龙-6 及尼龙-66 的单体——己内酰胺和己二酸。

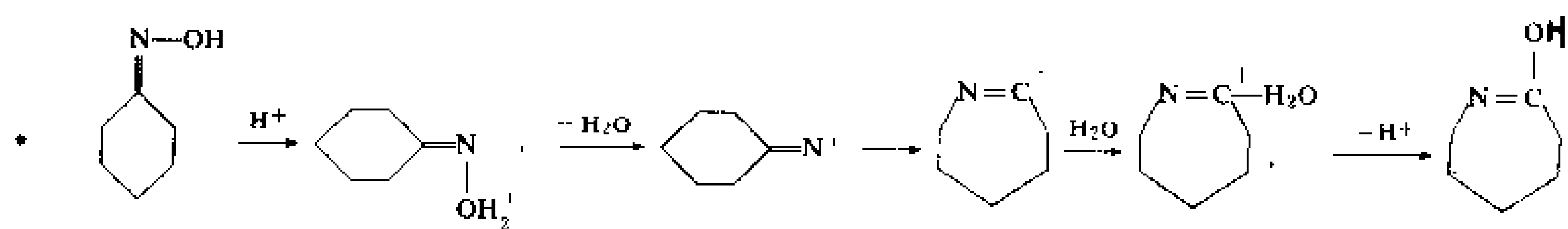
环己酮与硫酸羟胺作用生成环己酮肟，后者在发烟硫酸的作用下发生分子内重排，生成环己内酰胺，为尼龙-6 原料。





环己酮氧化生成己二酸：





第八章　羧酸及其衍生物、羟基酸和磺酸

烃分子中的氢原子被羧基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ 或写作 $-COOH$）取代后的化合物称为羧酸，可用通式 RCOOH 表示，羧基就是这类化合物的官能团。

分子中除羧基以外还有羟基的化合物叫做羟基酸。

烃分子中的氢原子被磺酸基（$-SO_3H$）取代后的化合物称磺酸。

这些化合物常用作合成药物、染料以及其它有机化合物的原料或中间体。许多常用的泥浆处理剂如蓖麻油、十二烷基磺酸钠、聚丙烯酰胺、丹宁等分子中，也常含有羧基或其衍生基团、羟基或磺酸基。因此，它们都是与探矿专业关系很密切的重要有机化合物。

8-1　羧酸的分类和命名

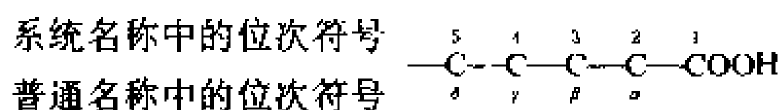
一、分类

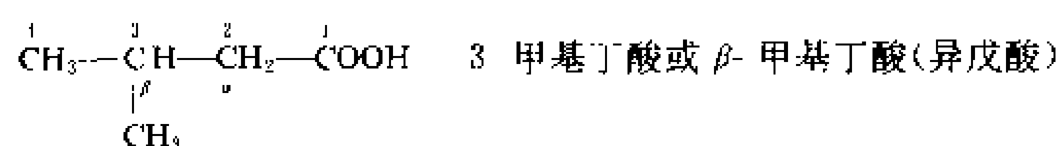
羧酸可根据分子内烃基的结构而分为脂肪酸（如 CH_3COOH 乙酸）和芳香酸（如 C_6H_5COOH 苯甲酸）；饱和羧酸（如 CH_3CH_2COOH 丙酸）和不饱和羧酸（如 $CH_2=CHCOOH$ 丙烯酸）。也可根据分子内羧基的多少而分为一元羧酸（如 CH_3COOH），二元羧酸（如 $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$ 乙二酸）及多元羧酸（如 $\begin{matrix}CH_2COOH\\|\\C(OH)COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}$ 柠檬酸）等。

二、命名

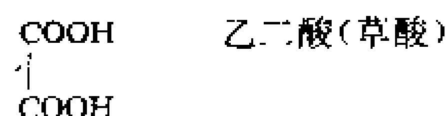
许多羧酸可从天然产物中获得，所以常根据其来源而命名。例如 HCOOH 最先由蒸馏红蚁而来，所以叫蚁酸；CH_3COOH 为食醋的主要成分，所以叫醋酸。其他如草酸、苹果酸、柠檬酸等都是根据它们的最初来源命名的。

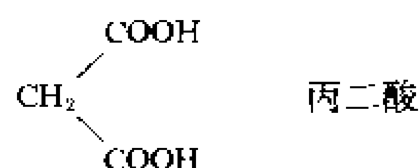
羧酸的系统命名原则和醛相似。选含有羧基的最长碳链作母体而称作某酸；若碳链上还有取代基时就从羧基碳原子开始编号，再在母体名称的前面加上取代基的位次和名称就得全名。此外，简单的羧酸也常用普通命名法命名；即取代的位次用希腊字母，$\alpha,\beta,\gamma,\delta,\cdots$ 等表示。不过要注意的是普通名称中的 α 位相当于系统名称的第二位，β 相当于第三位，余下依此类推。例如：

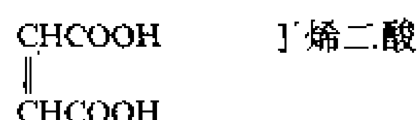














对不饱和羧酸命名时,还常用符号"△"来标明烯键的位置。例如巴豆酸又可叫作$\triangle^{2}$-丁酸。

8-2 羧酸的物理性质

羧酸的物理性质见表 8—1。

表 8—1 羧酸的物理性质

化合物	结构式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	pKa
甲酸(蚁酸)	HCOOH	8.4	100.7	1.220	3.75
乙酸(醋酸)	CH_3COOH	16.4	117.9	1.049	4.76
丙酸(初油酸)	CH_3CH_2COOH	−20.8	141	0.992	4.48
丁酸(酪酸)	$CH_3(CH_2)_2COOH$	−7.9	162.5	0.959	4.82
正戊酸(缬草酸)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	−34.5	187	0.9[illegible]3	4.81
正己酸(羊油酸)	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−9.5	205	0.929	4.85
正辛酸(羊脂酸)	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16.5	237	0.919	4.85
正癸酸(羊蜡酸)	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31.3	269		
十二酸(月桂酸)	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	43.6			
十四酸(豆蔻酸)	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	58			
十六酸(软脂酸又名棕榈酸)	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62.9			
十八酸(硬脂酸)	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70			
丙烯酸	$CH_2{=}CHCOOH$	13	141		4.26
苯甲酸(安息香酸)	C_6H_5COOH	121.7	249		4.17
苯乙酸	$C_6H_5CH_2COOH$	78	265		4.31
乙二酸(草酸)	HOOC—COOH	187			1.46*
丁二酸(琥珀酸)	$HOOC—(CH_2)_2—COOH$	185	235 (−H_2O)		4.17*
己二酸(肥酸)	$HOOC—(CH_2)_4—COOH$	151	276		4.43*

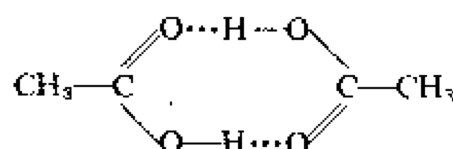
续表 8-1

化合物	结构式	熔点(℃)	沸点(℃)	相对密度(d_4^{20})	pK_a
邻苯二甲酸(酞酸)	(邻位 -COOH, -COOH 苯环)	200～230	>190 (−H_2O)		2.89*
间苯二甲酸(异酞酸)	(间位 -COOH, -COOH 苯环)	348	升华		3.28*
对苯二甲酸(对酞酸)	HOOC-苯环-COOH	300	升华		3.82

* 表示一级电离

直链饱和一元羧酸中，C_1～C_3 的羧酸为具有酸味的刺激性液体，C_4～C_{10}为具恶臭的油状液体，C_{10}以上的为石蜡状固体，没有气味。

饱和一元羧酸的沸点随分子量的增加而增高，与分子量相近的醇相比，酸的沸点要高得多。例如乙醇沸点为 78℃，甲酸与乙醇的分子量相同，而沸点却为 101℃；正丙醇和乙酸的分子量都为 60，但沸点却分别为 98℃和 118℃。原因在于羧酸分子间的氢键比醇分子间的氢键更稳定。例如乙醇分子间氢键的键能为 25.1kJ/mol，甲酸分子间氢键的键能为 30.1kJ/mol。分子量的测定数据表明，就是在气相时，甲酸、乙酸等，仍以二聚体的形式存在。如：



直链饱和一元羧酸的熔点随分子内碳原子数目的增加而呈锯齿状上升。

芳香族羧酸一般有升华性，有些能随水蒸气挥发。二元羧酸和芳香族酸都是结晶固体。

羧酸除了能在同类分子间形成较强的氢键外，还能与水分子形成氢键，故羧酸的水溶性较大；羧酸为亲水基。饱和一元羧酸在水中的溶解度随分子量的增大而减小，C_1～C_4 的羧酸与水混溶，C_{10}以上不溶于水。一元脂肪族羧酸溶于乙醚、乙醇等有机溶剂。低级二元羧酸溶于水，不溶于醚，但水溶性也随分子量的增加而降低。

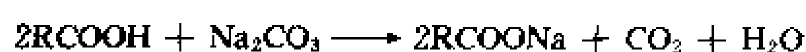
8-3 羧酸的化学性质

一、酸性

羧酸为弱酸，能与氢氧化钠、碳酸钠等反应生成盐：



$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$



$$2RCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RCOONa + CO_2 + H_2O$$

羧酸的钠、钾、铵盐的水溶性较大，碳原子较多的羧酸钠可作表面活性剂。

羧酸盐能被强酸分解生成原来的酸：

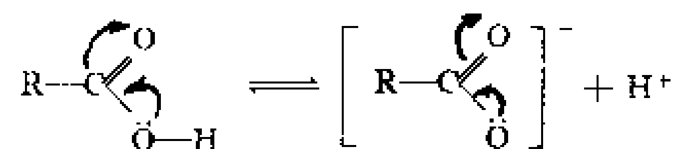


$$RCOONa + HCl \longrightarrow ROOOH + NaCl$$

羧酸的成盐性和能被强酸游离出来这一特性，可用来分离、纯化羧酸或从油脂制备羧酸。

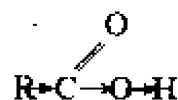
饱和一元羧酸的酸性比碳酸($pK_{a_1}=6.28$)强，pKa 值除甲酸为3.75外，大多数在4.76～5范围内(见表8－1)。苯酚的 $pKa=10.0$，酸性比碳酸弱。因此，酚不能溶于碳酸氢钠溶液而羧酸却能。据此，可以区别羧酸和酚。

羧酸的酸性之所以较强，是由其特殊结构所决定的。羧基碳原子呈 sp^2 杂化状态，分别与烃基和两个氧原子形成三个 σ 键，再由其未杂化的 p 电子与其中一个氧原子上 p 电子形成 π 键，构成 C═O 双键。羧基中羟基氧原子的孤电子对与羰基的 π 电子形成 $p-\pi$ 共轭，发生了电子的离域作用，羟基氧原子上的电子云向羰基碳转移，使氢一氧间的电子密度有所降低，有利于氢以 H^+ 形式离解。



离解成的羧基负离子也由于存在着电子的离域，使其负电荷分散在两个氧原子上，从而增加了羧基负离子的稳定性，也有利于羧酸的离解。实验证明，羧酸盐的负离子中，由于电子的离域作用发生了键长的完全平均化。例如甲酸根离子中两个碳氧键键长都是127pm，而一般碳氧单键的键长为143pm，碳氧双键的键长为122pm。

从表8－1中的数据可以看出，甲酸的酸性($pKa=3.75$)比其他饱和一元羧酸($pKa=4.76$～5)都强。从结构上来看，甲酸分子中的羧基连的是氢原子，其它饱和一元酸的羧基连的是烷基；烷基的推电子能力比氢大，使分子中羰基碳和羟基间的成键电子云向羟基氧原子方向偏移，氧氢间的电子云密度较甲酸中的大，氢原子也就较难离解成 H^+，故酸性较甲酸弱。由此可见，羧酸的酸性较弱，与其分子结构之间，存在着明显的依赖关系。



同样由于羧基中羰基与羟基的 $p-\pi$ 共轭，使羰基碳上电子云密度有所增加，所以羧酸中羰基对亲核试剂的活性较醛、酮有所降低，不能与 HCN、H_2NNH_2 等亲核试剂进行加成反应。

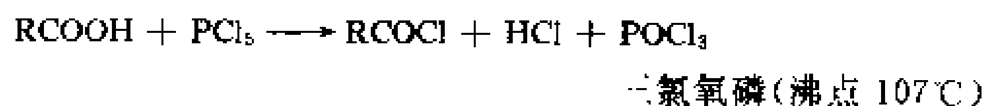
二、羧基中的羟基被取代

羧基中的羟基被卤素(X)、酰氧基 (R—C(=O)—O—)，烷氧基(—OR)，氨基(—NH_2)等取代后分别生成酰卤，酸酐，酯和酰胺等羧酸衍生物。羧酸分子中去掉羟基所剩下的部分 R—C(=O)— 称为酰基。

1. 被卤素取代

羧酸与 PX_3，PX_5 或 $SOCl_2$ 反应生成酰卤：



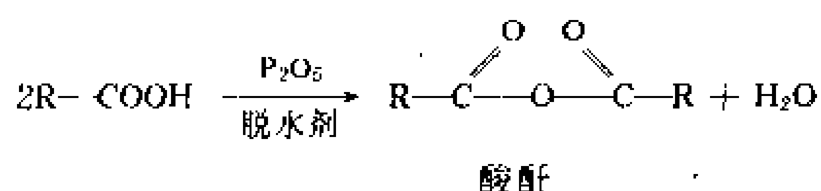




酰卤非常容易水解，不能用水洗除所含无机杂质。通常只能用蒸馏法进行分离。因此制备酰卤时，必须根据原料、产物及副产物之间的沸点差来决定采用何种试剂较好。

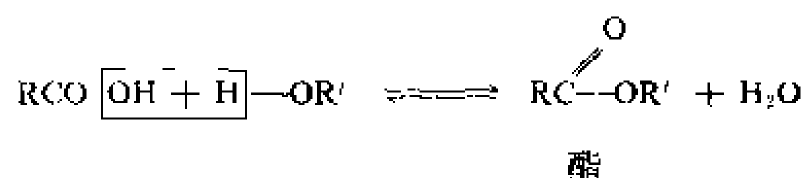
2. 被酰氧基取代

用 P_2O_5 作脱水剂，两分子羧酸共同脱去一分子水生成酐。



3. 被烷氧基取代

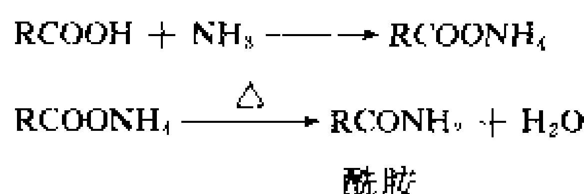
羧酸与醇反应，脱去一分子水而成酯。所以此反应又叫酯化反应。反应很慢，需用酸催化。



低级酯为有芳香气味的液体，存在于各种水果中。

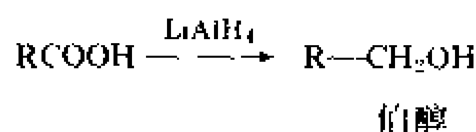
4. 被氨基取代

羧酸与氨反应生成铵盐，铵盐受热脱水生成酰胺。



三、羧基的还原

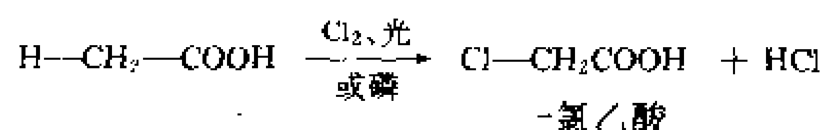
饱和羧酸在一般情况下几乎不发生还原反应。但可被还原性特别强的金属氢化物如 $LiAlH_4$ 或 $NaBH_4$ 还原成醇。



四、烃基上的反应

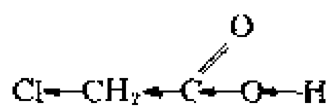
1. α氢原子被取代

脂肪羧酸分子中的 α-氢比其他碳原子上氢活泼（类似醛、酮中的 α-氢），在光或红磷催化下，被卤素取代，生成 α-卤代酸。



一氯乙酸是制造钠羧甲基纤维素（可作泥浆处理剂）的原料。

当饱和一元羧酸的 α 碳原子连上一个氯原子时，由于氯原子的电负性强而具吸电子诱导（—I）效应，能使分子中各个原子间的电子都向氯原子方向偏移：



使氧氢键的极性增大，促使 H^+ 的离解，因而酸性增强。并且 α 碳原子上氯原子越多，酸性也越强。例如：

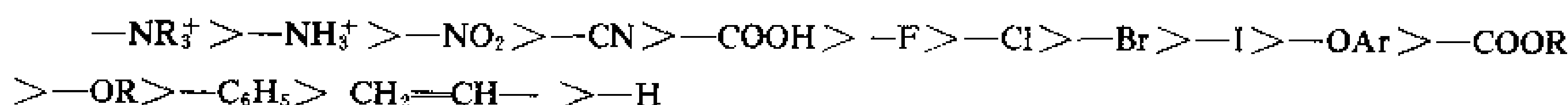
	Cl_3CCOOH >	$Cl_2CHCOOH$ >	$ClCH_2COOH$ >	CH_3COOH
	三氯乙酸	二氯乙酸	一氯乙酸	乙酸
p*K*a	0.65	1.29	2.81	4.76

α 碳原子连上不同诱导效应的基团时，相应的取代羧酸的酸性也不一样。卤原子的电负性大小次序为：F>Cl>Br>I，故一卤乙酸和乙酸的酸性强弱为：



	一氟乙酸	一氯乙酸	一溴乙酸	一碘乙酸	乙酸
	FCH_2COOH >	$ClCH_2COOH$ >	$BrCH_2COOH$ >	ICH_2COOH >	CH_3COOH
p*K*a	2.66	2.81	2.87	3.13	4.76

虽然取代基的种类相同，当所连的碳原子与羧基的距离不同时，相应取代羧酸的酸性也不一样。例如，α-，β-，γ-三种氯代丁酸的酸性强弱为：



	α-氯丁酸	β-氯丁酸	γ-氯丁酸	丁酸
	$CH_3CH_2CHClCOOH$ >	$CH_3CHClCH_2COOH$ >	$CH_2ClCH_2CH_2COOH$ >	$CH_3CH_2CH_2COOH$
p*K*a	2.86	4.41	4.70	4.82

这是由于诱导效应随距离的增大而迅速减弱的缘故。

其它基团连在 α 碳原子上，也能使母体酸的酸性发生相应的改变。故可通过比较 α-取代羧酸的 p*K*a 值来推断相应基团的吸电子能力大小。下面是一些基团的诱导效应强弱顺序：

吸电子基(负诱导效应，以 $-\mathrm{I}$ 表之)

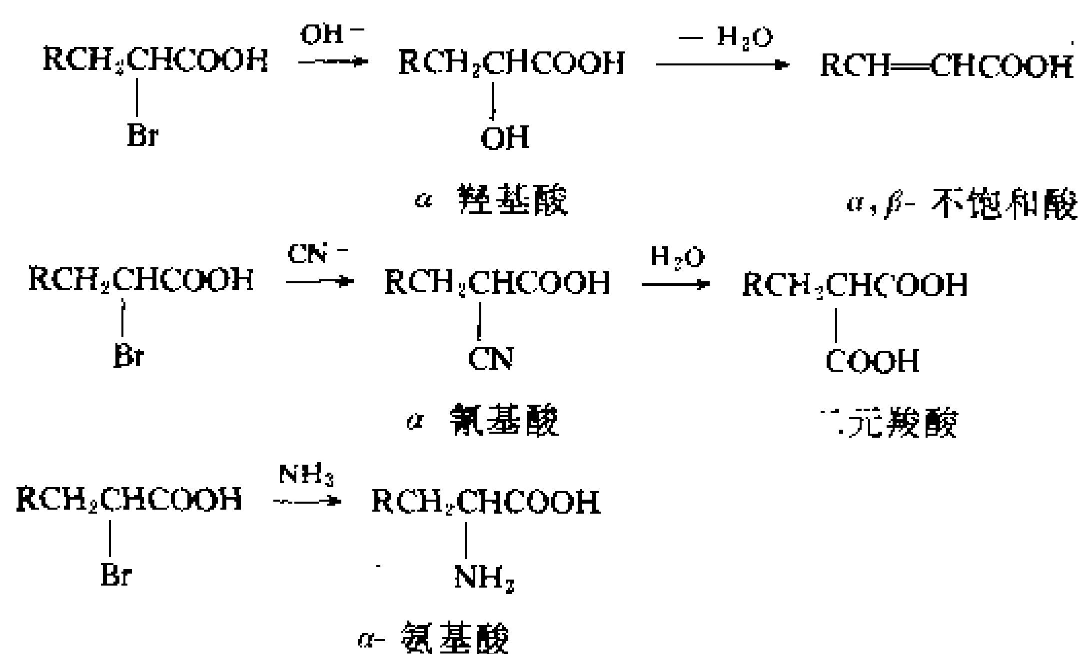
$-NR_3^+ > -NH_3^+ > -NO_2 > -CN > -COOH > -F > -Cl > -Br > -I > -OAr > -COOR > -OR > -C_6H_5 > CH_2{=}CH- > -H$

推电子基(正诱导效应，以 $+\mathrm{I}$ 表之)



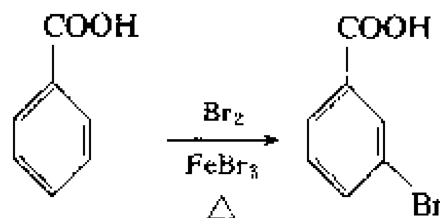
$-O^- > -CO_2^- > -(CH_3)_3C- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2- > CH_3- > -H$

α-卤代酸分子中的原子与卤代烃分子中卤原子的性质相似，可以发生水解、氨解、醇解等亲核取代反应，在强碱条件下发生消除反应，因此，α-卤代酸是制取其它 α-取代酸的母体。例如：



2. 芳香酸芳环的取代反应

羧基为间位定位基，所以芳香羧酸进行苯环上的取代反应时，主要生成间位取代产物。如：



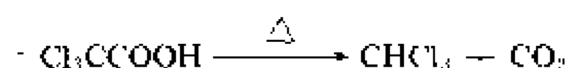
五、脱羧反应

羧酸分子脱去羧基，放出 CO_2 的反应叫做脱羧反应。一般说来，除甲酸以外，乙酸及其同系物的羧基比较稳定，不易脱羧。但在特殊条件下也可发生脱羧反应。例如：无水乙酸钠与钠石灰($NaOH+CaO$)共热就可发生脱羧反应，生成甲烷。

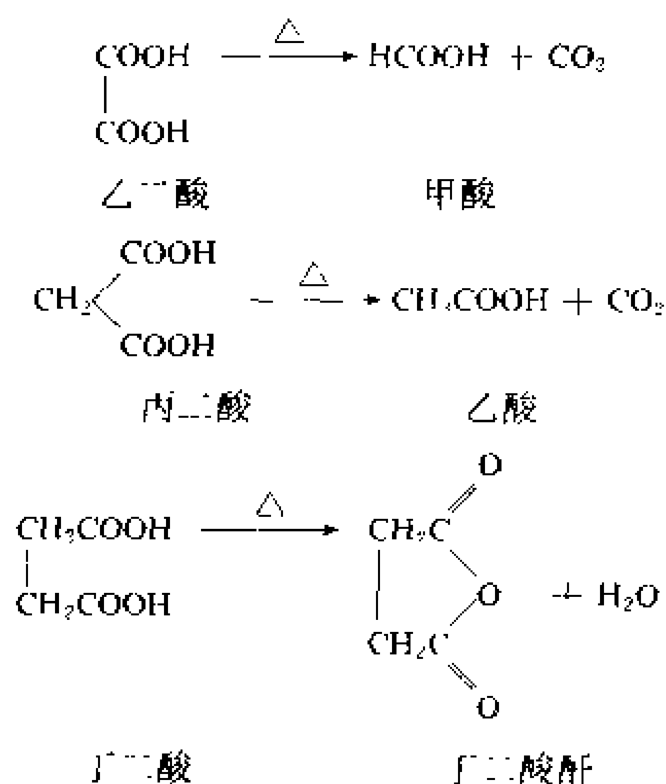


$$CH_3COONa + NaOH(CaO) \xrightarrow{\triangle} CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

一元羧酸的α碳原子上连有吸电子基团时，脱羧就更容易。例如：



二元羧酸分子内有两个羧基，对热比较敏感，单独受热或与脱水剂(如乙酐、乙酰氯等)共同加热即可脱羧。脱羧产物与分子内两上羧基的相对位置有关。例如：

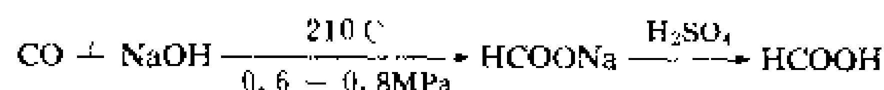


更复杂二元酸的脱羧反应在此不讨论。

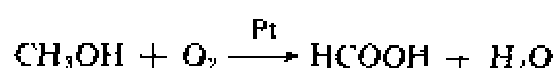
8-4 重要的羧酸

一、甲酸 HCOOH

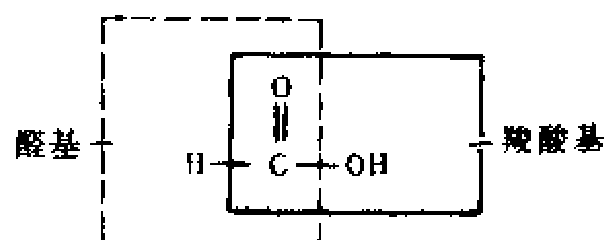
工业上用 CO 和 NaOH 在加热和加压下得到甲酸钠，再用 H_2SO_4 分解其钠盐，即可得甲酸。



实验室可用甲醇氧化来制取：



甲酸的结构与其它羧酸不同，羧基上连的不是烃基而是一个氢原子，所以它既可看作羧酸，也可看作羟基醛：



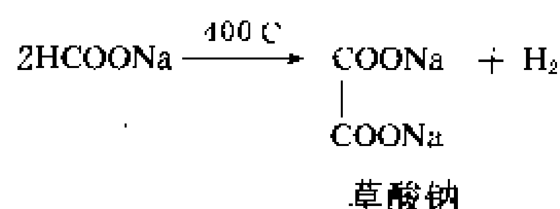
因而具有羧酸和醛的双重性。例如，可以发生银镜反应，也容易被一般的氧化剂氧化，生成 CO_2 和 H_2O。



甲酸加热到 160℃以上即分解成 CO_2 和 H_2



甲酸的碱金属盐加热至 400℃时，两个分子共脱去一分子氢，生成草酸盐



草酸钠

甲酸与浓硫酸等去水剂共热，失去一分子水生成 CO，实验室常用此法制备少量纯 CO。

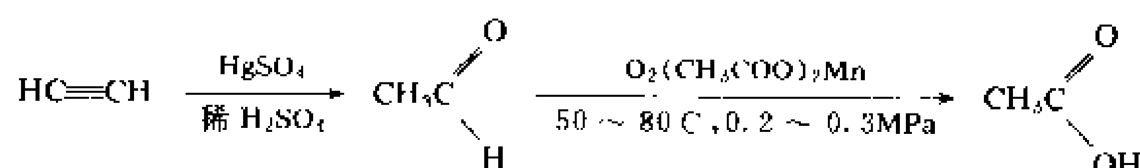


甲酸的酸性为其同系物中最强的一个，$pKa=3.75$。

甲酸在合成上可用作还原剂、缩合剂、甲酰化剂及溶剂，还可作消毒剂、防腐剂以及天然橡胶的凝聚剂。

二、乙酸 CH_3COOH

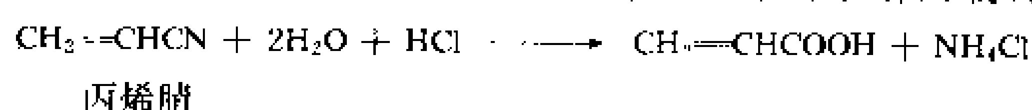
乙酸又名醋酸，是食用醋的主要成分，含 6—10%乙酸。纯乙酸的凝固点为 16.6℃，在低温时呈结晶固体，所以又叫冰醋酸。醋酸是染料工业与香料工业不可缺少的原料，也是人类最早使用的一种酸。用胺作表面活性剂时，一般都用其盐酸盐或醋酸盐。乙酸的工业制法如下：



也可用粮食发酵或木材干馏制备。

三、丙烯酸 $CH_2=CHCOOH$

丙烯酸为无色液体，沸点 141℃，能与水互溶。可由丙烯腈水解而制得：



丙烯腈

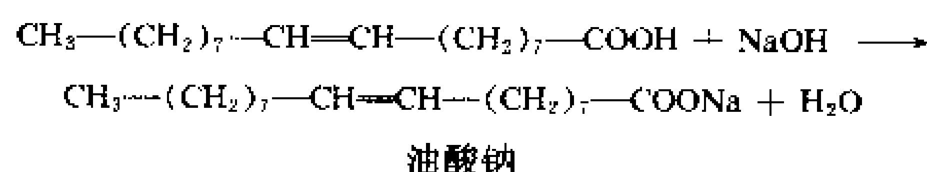
丙烯酸容易发生聚合反应。工业上常用其酯来合成树脂。例如，丙烯酸甲酯在热、光或过氧化物的影响下聚合成聚丙烯酸甲酯。聚丙烯酸甲酯可作塑料和胶粘剂。

四、油酸 $CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$

又名 9-十八烯酸，油酸以甘油酯的形式存在于几乎所有的油脂内。油酸是一种无色油状液体，不溶于水，溶于乙醇及乙醚，熔点 14℃。油酸具有双键，很容易发生加成反应，例如与卤素反应生成 9,10-二卤代硬脂酸。

油酸亦有顺式及反式两种异构体，反式油酸（异油酸）熔点 44℃。在油酸贮存期，有固体物析出，这就是因有异油酸出现之故。

用氢氧化钠处理油酸，生成油酸钠：



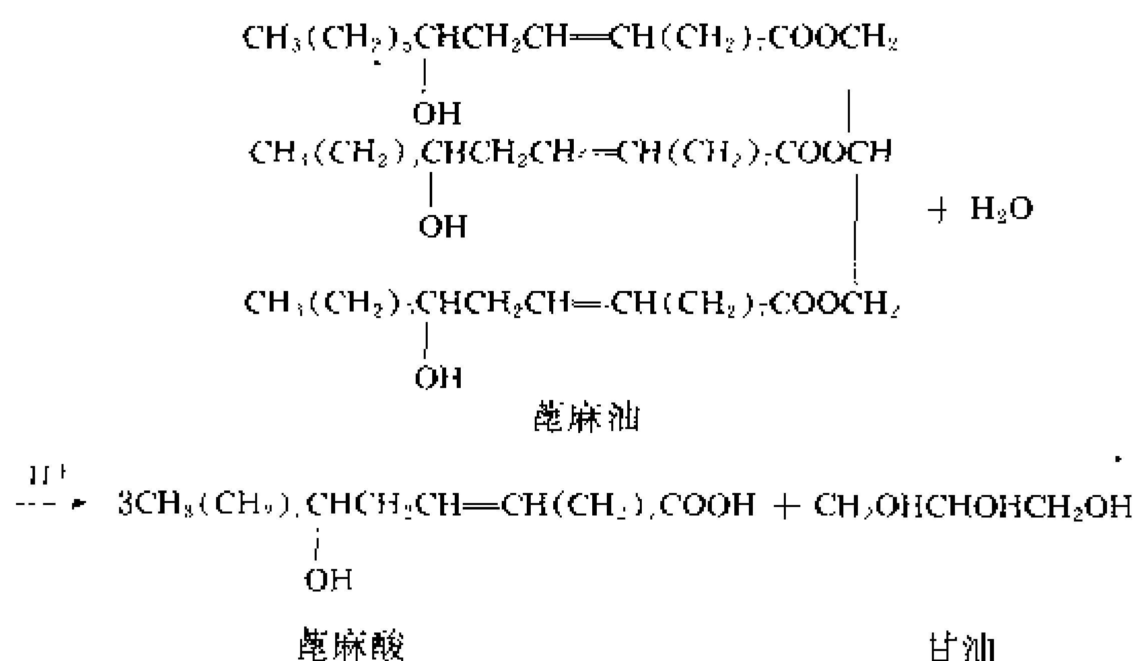
油酸钠

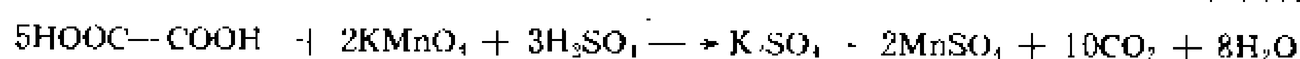
油酸钠易溶于水，可作起泡剂、乳化剂、洗涤剂等，但遇高价金属离子（如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+} 等）易生成沉淀析出。所以不能在硬水中使用。

五、蓖麻酸 $CH_3—(CH_2)_5—CH(OH)—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$

蓖麻酸又名 12-羟基-9-十八烯酸或 12-羟基油酸，它的甘油酯是蓖麻油的主要成分。可将

蓖麻油水解以获得蓖麻酸，蓖麻油和蓖麻酸都是制造表面活性剂的原料。





六、乙二酸 HOOC—COOH

乙二酸又名草酸，为无色固体，熔点189℃，但100℃升华，有毒，能溶于水和乙醇，但不溶于乙醚。因为分子中有两个直接相连的羧基，所以表现出一些特殊性质。例如，草酸的酸性比其它二元羧酸都强，$pKa_1=1.46$；而丙二酸的 $pKa_1=2.80$。这是由于两个羧基直接相连，相互间的吸电子影响较大的缘故。

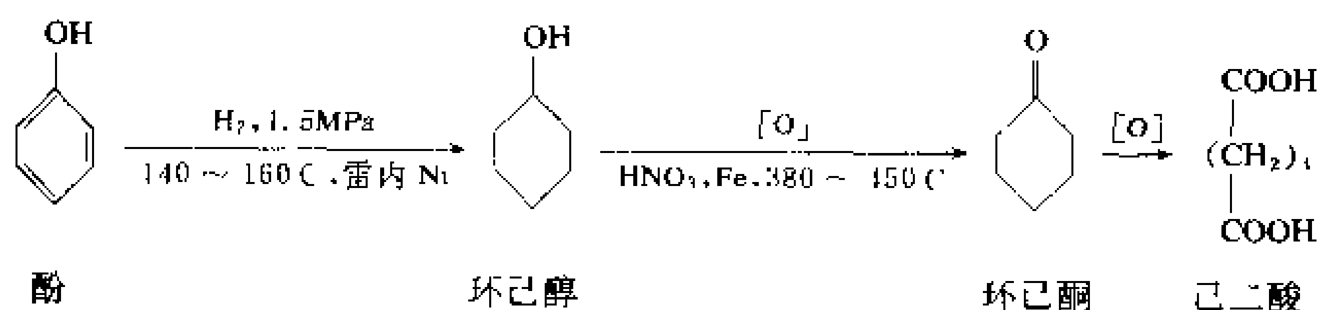
草酸具还原性，容易氧化。例如在酸性溶液中，草酸可定量地被高锰酸钾氧化：

$$5HOOC-COOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

所以草酸在定量分析中用来标定高锰酸钾溶液。

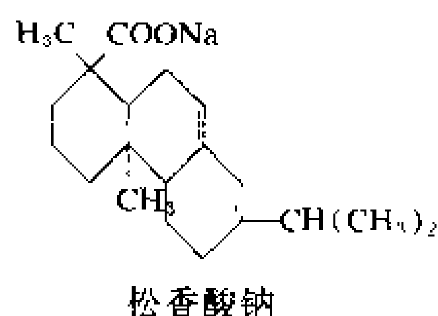
七、己二酸 $HOOC(CH_2)_4COOH$

己二酸为结晶固体，熔点150℃，为合成尼龙的原料。工业上由苯或苯酚来制备已二酸：



八、松脂酸(Abietic Acid)

松脂酸又名松香酸，为松香的主要成分。它是黄色结晶，熔点172～175℃，不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂。分子式为 $C_{20}H_{30}O_2$。经测定，松脂酸分子内含有羟基、共轭双键等官能团，故能够发生有关反应，生成一系列松脂酸衍生物，从而扩大了松脂酸的用途。如松脂酸钠，可作水溶性活性剂，如水包油(O/W)乳化剂、起泡剂和洗涤剂。



松香酸钠

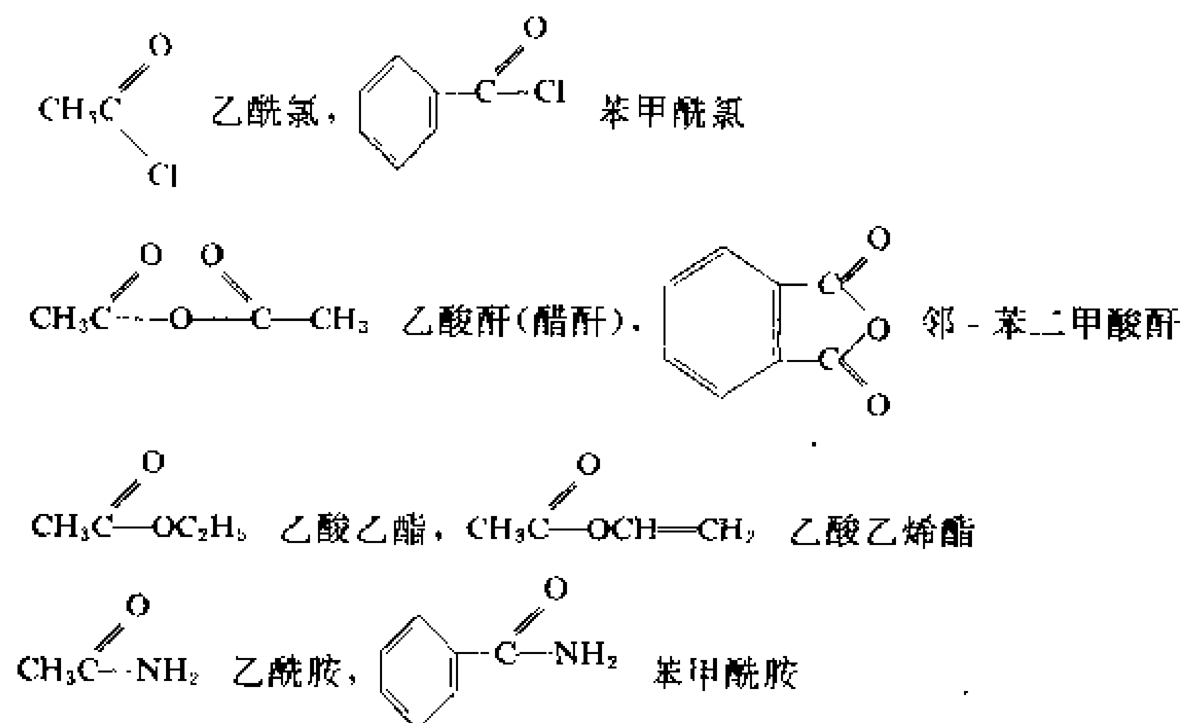
松香酸钙、氧化松香酸钠和加氢松香酸铵等都可作起泡剂、乳化剂等。

8-5 羧酸衍生物

酰卤、酸酐、酯和酰胺都可看作羧酸分子中烃基被 —X 、 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ 、 —OR 或 $-NH_2$ 等基团取代的产物；分子中都存在着酰基，所以又称酰基衍生物。

一、命名

酰卤、酸酐、酯和酰胺都可根据相应的羧酸来命名，例如：

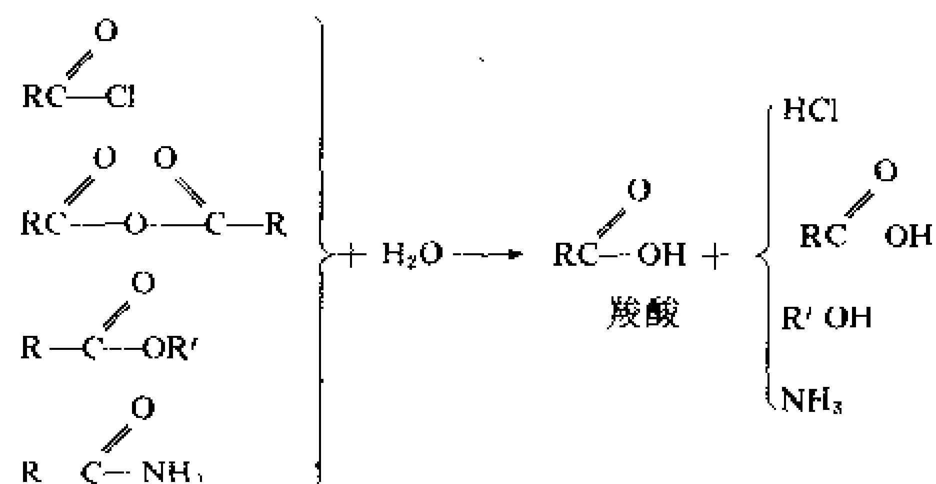


二、化学性质

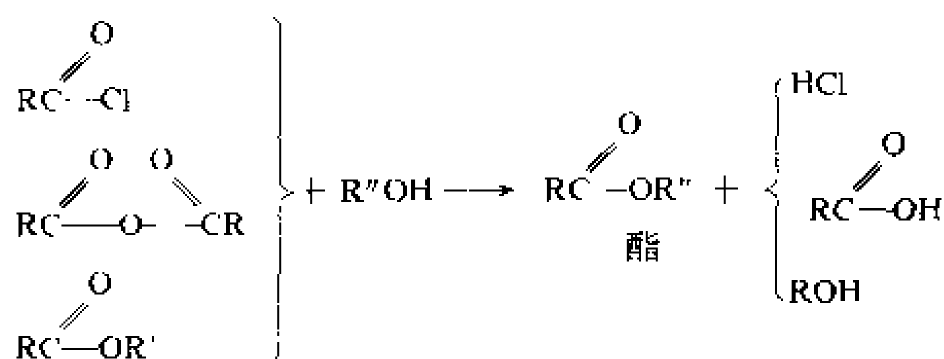
从结构上来看，这些羧酸衍生物都具有酰基，所以都具有某些共同的性质，例如水解、醇解、氨解等，且反应后都生成相应的羧酸或其衍生物。在一定条件下或通过一定的步骤，它们之间可以互相转化。但是也还有各自的特性。

1. 水解、醇解和氨解

(1) 水解：

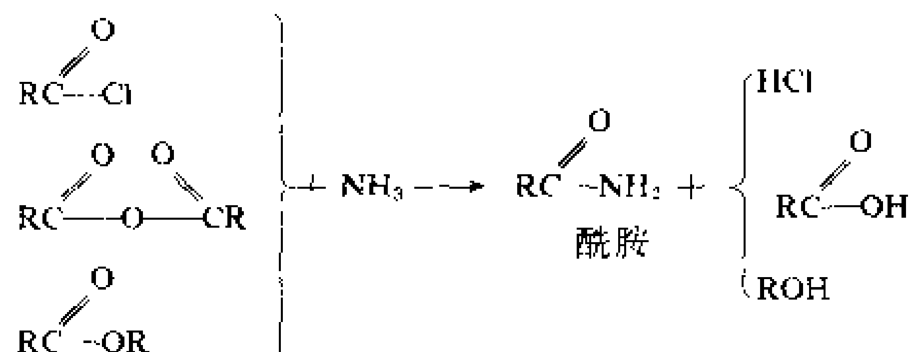


(2) 醇解：

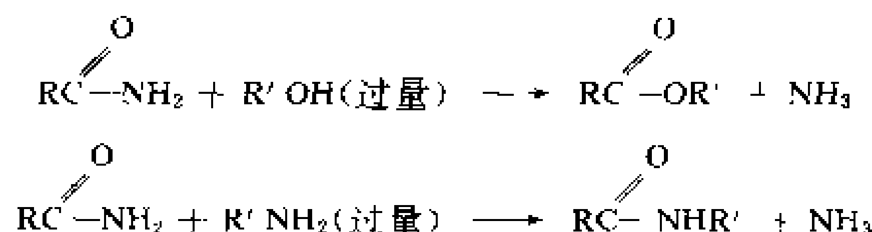


酯的醇解也叫酯交换反应，此反应是可逆的。可用来从价廉易得的低级醇制取高级醇。

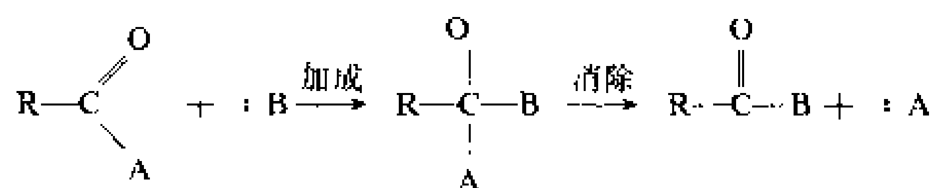
(3) 氨解：

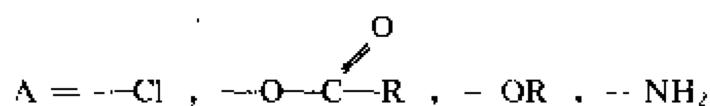


酰胺也能发生醇解和氨解反应，不过都是可逆的，所以必须加入过量的试剂(ROH 或 RNH_2)。



以上诸反应的共同特点是在水、醇、氨分子中引入了酰基，所以叫做酰化反应。酰化反应所用的试剂叫做酰基化试剂。虽然上述四种羧酸衍生物都能作酰基化试剂，但其酰化能力并不一样。例如，就水解反应来说，低级酰氯能被空气中的水分很快水解，酸酐稍慢；而酯的水解却需要酸或碱作催化剂；酰胺的水解除需要酸或碱催化以外，还要较长时间加热才能进行。其反应活性次序为：酰氯＞酸酐＞酯＞酰胺。所以在有机合成中常用其酰化能力较强的酰卤和酸酐作酰基化试剂。这些反应都是通过加成-消除反应历程进行的。







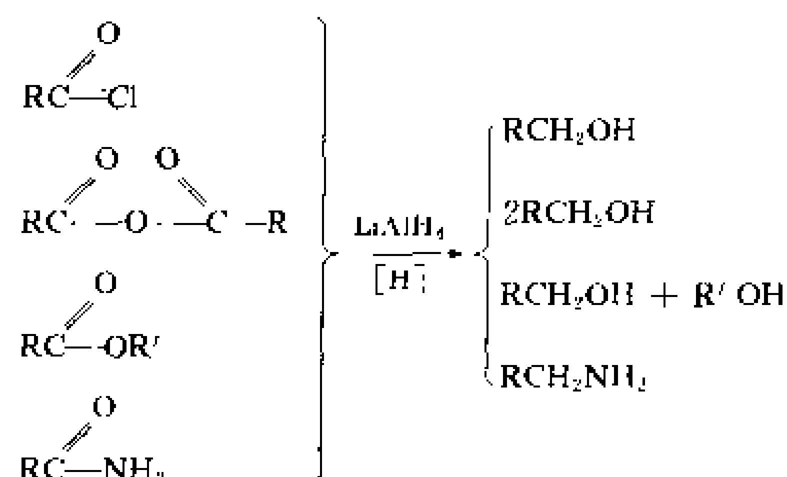
很明显，R 相同时，反应的难易主要决定于羰基碳与亲核试剂的反应能力和离去基：A 的稳定性。对 RCOCl 来说，氯的吸电子能力强，p-π 共轭效应弱，使羰基碳上正电性加强，易于被亲核试剂进攻而发生加成反应，同时 Cl^- 很稳定，易于离去，所以 RCOCl 的酰化能力很强。同理，—OR，—O—C(=O)—R 和 —NH_2 基团使羰基碳正电性加强的能力是依次减小的，并且，这些基团的稳定性也依次降低，这就导致上述几种羧酸衍生物的酰化能力为：



2. 还原

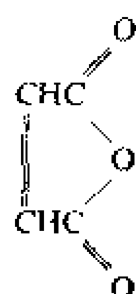
羧酸衍生物中的羰基比羧酸本身的羰基活泼，易被还原，有机合成中常用此法来制备相应

的醇或胺。例如：

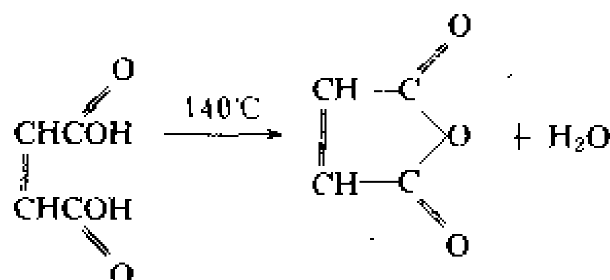


（酰胺的特性在第九章中介绍）

三、重要的羧酸衍生物

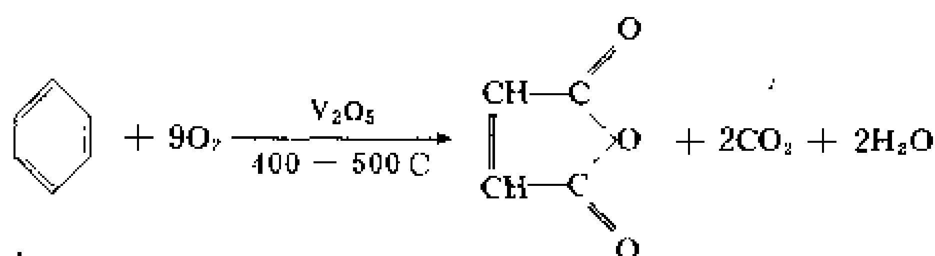
1. 顺丁烯二酸酐 

顺丁烯二酸酐又称马来酐或顺酐。纯品为结晶固体，熔点 60℃。顺丁烯二酸（又名马来酸）受热发生分子内脱水反应，生成顺丁烯二酸酐：

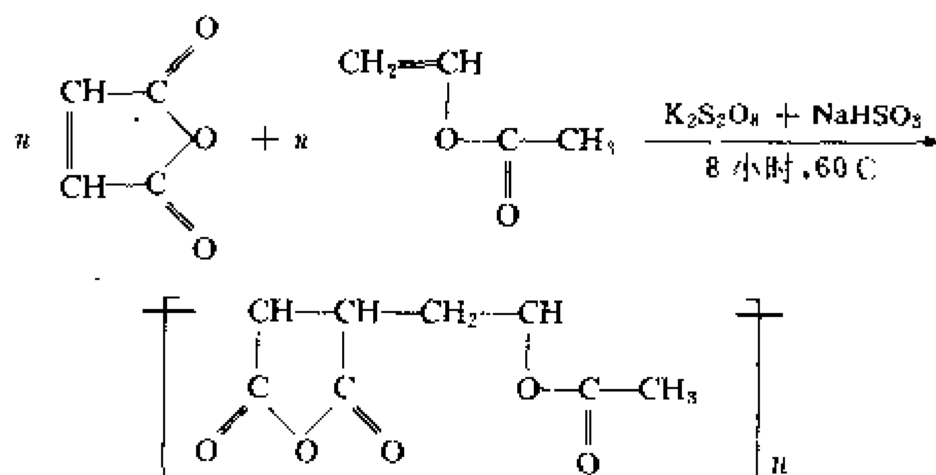


顺丁烯二酸酐

工业上生产顺丁烯二酸酐是将苯在高温和 V_2O_5 的催化作用下，用空气中的氧进行氧化来制得：

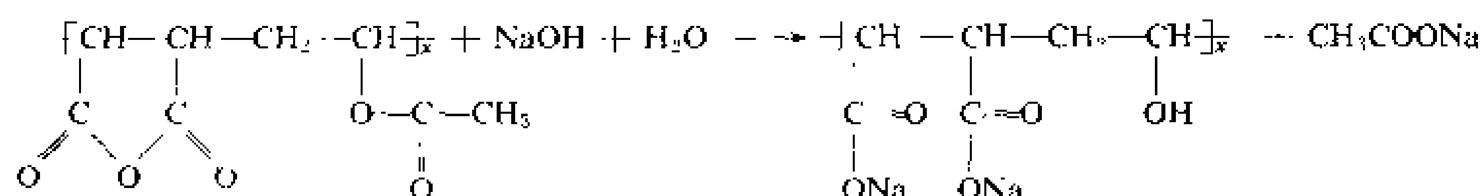


顺丁烯二酸酐除有酸酐的性质如水解、醇解等反应以外，还有烯烃的性质。例如与醋酸乙烯酯（$CH_3COOCH{=}CH_2$）发生共聚合作用，生成的共聚物在泥浆处理中作为选择性絮凝剂。



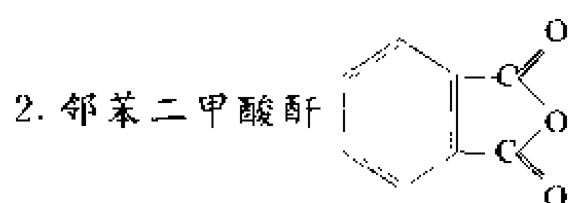
共聚物

此共聚物在碱性溶液中容易发生水解而生成含羟基和羧钠基(—COONa)的化合物：



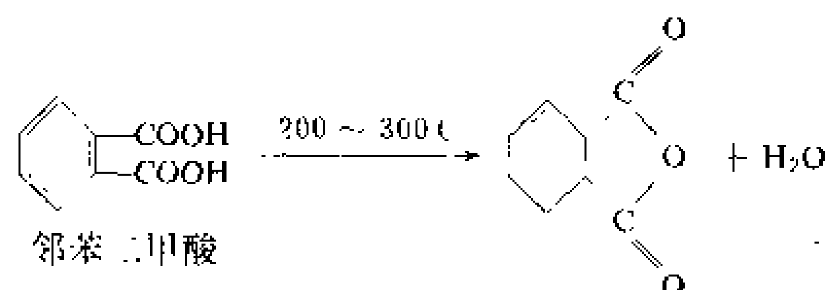
羟基可通过氢键而吸附在粘土颗粒表面上，羧钠基容易水化而带上一层水化膜。顺丁烯二酸酐和醋酸乙烯酯共聚物为黄色油状物，溶于水，水溶液显酸性(pH=4)。

顺丁烯二酸酐还是合成 301 聚酯的主剂之一，301 聚酯为近年来用于钻孔护壁堵漏的一种化学浆液。

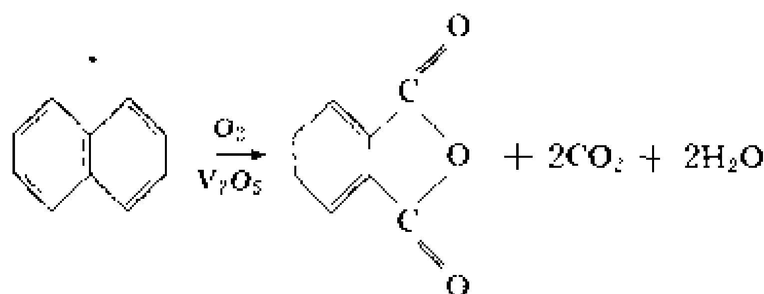


2. 邻苯二甲酸酐

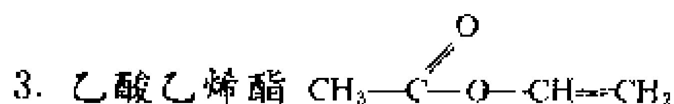
邻苯二甲酸酐又名苯酐，具有特殊味道，受热升华成无色的长针状结晶。邻苯二甲酸加热至 200～300℃即脱水而生成邻苯二甲酸酐。



工业上是把萘以 V_2O_5 作催化剂，用空气中氧氧化而制备。

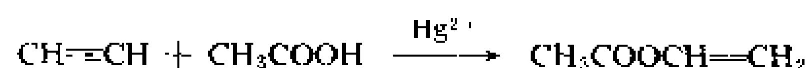


邻苯二甲酸酐在工业上用来制造染料、树脂，合成 301 聚酯时也用它来调整双键的数量。

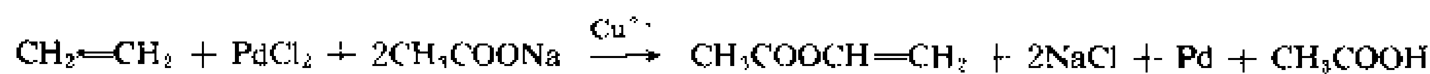


3. 乙酸乙烯酯

当乙炔通入有 Hg^{2+} 作催化剂的温热醋酸中时，则生成醋酸乙烯酯。



乙酸乙烯酯的工业制法是在大约 170℃时，将乙炔与乙酸的混合蒸气通过沉积在活性炭上的醋酸锌；或者将乙烯、氯化钯和醋酸钠的水溶液在氯化铜存在下进行反应。



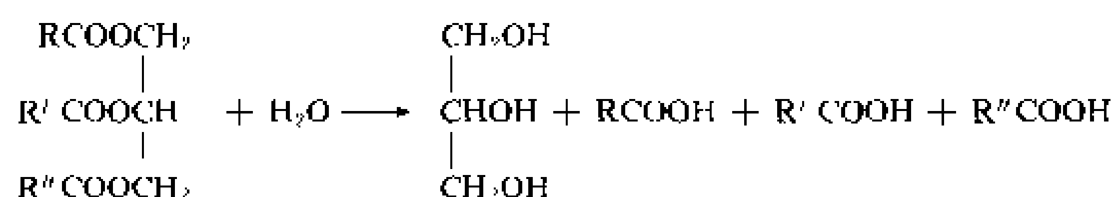
乙酸乙烯酯为具有催泪性的液体，沸点 73℃，易聚合成聚酯。聚乙酸乙烯酯有着与聚氯乙烯同样的用途。乙酸乙烯酯也是制备顺丁烯二酸酐-醋酸乙烯酯共聚物(MV)的原料。

4. 油脂

油脂就是脂肪。它是各种高级脂肪羧甘油酯的混合物，为动植物体的重要成分。

油脂比水轻(相对密度 0.9～0.95)，不溶于水，溶于 $CHCl_3$，CCl_4 等有机溶剂，油脂的熔点与其所含不饱和酸甘油脂的相对含量有关。如植物油主要成分为不饱和酸的甘油酯，熔点较低，在常温呈液体，称为油；动物油则主要含饱和酸的甘油脂，常温下呈固体或半固体，称为脂。油脂具有酯的结构，所以也具有酯的性质。例如能分解成相应的羧酸，工业上就用以制备高级

脂肪酸。



式中的 R,R′,R″可以相同,也可以不同。油脂的水解产物为多种含偶数碳原子的直链羧酸。常见的有:软脂酸(十六酸)$CH_3(CH_2)_{14}COOH$;硬指酸(十八酸)$CH_3(CH_2)_{16}COOH$;

油酸(9-十八烯酸) $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$;

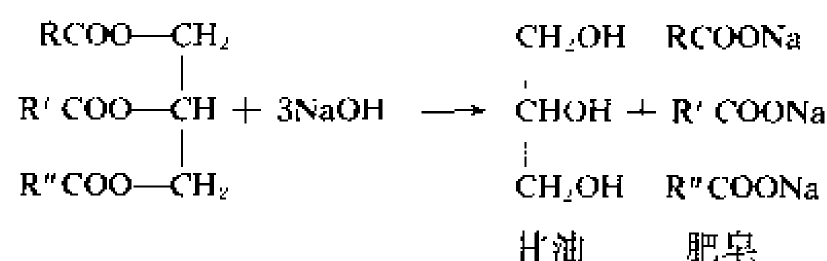
亚油酸(9,12-十八二烯酸) $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$;

亚麻油酸(9,12,15-十八三烯酸) $CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_7COOH$;

蓖麻油酸(12-羟基-9-十八烯酸) $CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

桐油酸(9,11,13-十八三烯酸) $CH_3(CH_2)_3{-}(CH{=}CH)_3{-}(CH_2)_7COOH$

若在氢氧化钠存在下进行水解,产物为高级脂肪酸的钠盐(肥皂)。



此反应称为皂化,是制肥皂的方法,副产品为甘油。利用此反应也可测得油脂的皂化值(即每克油脂皂化时所需氢氧化钾的毫克数)。皂化值越大,油脂的平均分子量越小。常见油脂皂化值见表 8—2。

表 8-2 一些常见油脂的性质及其高级脂肪酸的含量

分类	油脂名称	皂化值	碘值	高级脂肪酸的含量(%)				
				软脂酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	其它
脂肪	椰子油	250—260	8—10	4—10	1—5	2—10	0—2	十二酸 45—51
	奶油	216—235	26—45	23—26	10—13	30—40	1—5	丁酸 3—4
	猪油	193—200	46—66	28—30	12—18	41—48	6—7	
	牛油	190—200	31—47	24—32	14—32	35—48	2—4	
不干性油	蓖麻油	176—187	81—90	0—1		0—9	3—4	蓖麻油酸 80—92
	花生油	185—195	83—93	6—9	2—6	50—70	13—26	
半干性油	棉子油	191—196	103—115	19—24	1—2	23—33	40—48	
	大豆油	189—194	124—136	6—10	2—4	21—29	50—59	
干性油	亚麻油	189—196	170—204	4—7	2—5	9—38	3—43	亚麻油酸 25—58
	桐油	189—195	160—170			4—16	0—1	桐油酸 74—91

油脂(特别是植物油)中含有不饱和烃基结构,能够发生加成作用。例如加氢,加氢可使不饱和程度较高的植物油(液态)变为固态的脂肪酸酯。这叫做油脂的硬化,所得的硬化油可作为制肥皂的原料。加碘,工业上把 100 克油脂所吸收的碘的克数叫做碘值(又叫碘价)。碘值大小标志着油脂的不饱和程度的高低,它是油脂性质的重要常数。另外,油脂的 C═C 双键在空气或微生物的作用下,发生氧化、水解等一系列的复杂反应,生成挥发性低级醛、酮或酸等化合物。产物具有特殊的气味或毒性。由于植物油中含有酚类物质、后者有抗氧化性,如芝麻油中含有芝麻酚,所以不易变质。油类在光、热、水存在时更易变质。故油脂应储存在干燥、避光阴

凉的地方。

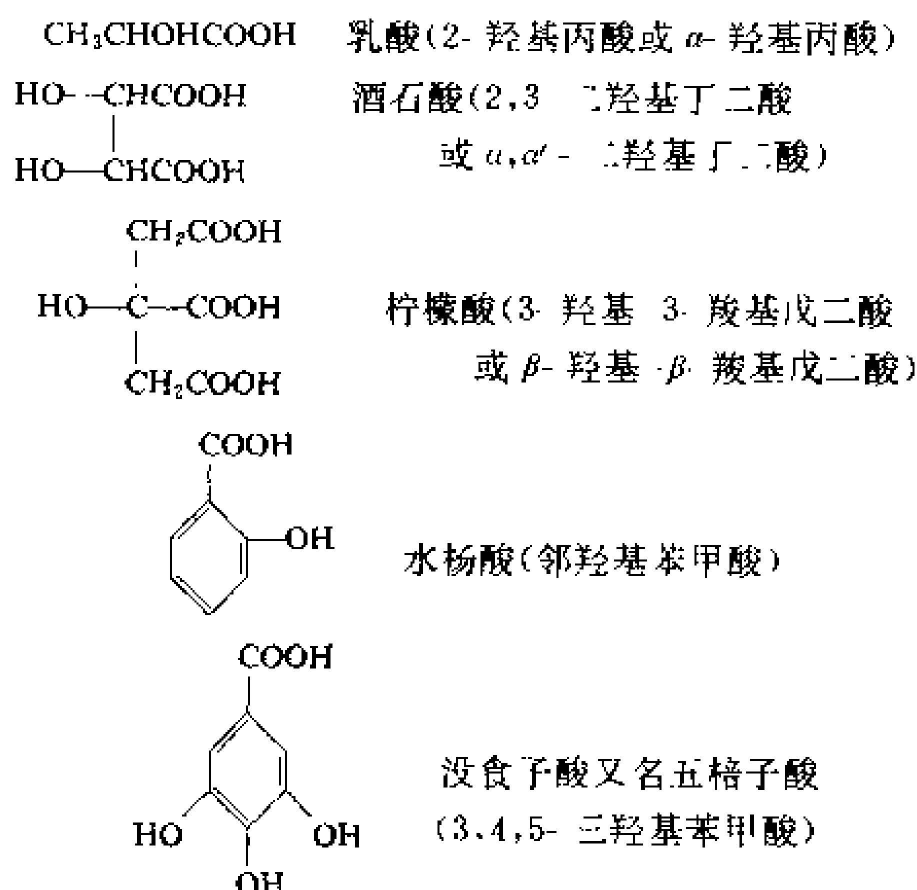
在上列组成油脂的不饱和羧酸中，桐油酸的双键成共轭体系，而亚油酸、亚麻油酸等的双键不成共轭体系。含共轭双键的油脂与空气接触时会变成干而带韧性的固体薄膜，可起保护作用，这种含共轭双键的油脂叫干性油。分子中含共轭双键越多，干性也越强。含双键而不成共轭体系的油脂如棉子油，在空气中虽也能结成薄膜，但速度慢，所成的膜也软，这油叫半干性油。

不少油脂（如蓖麻油）或其衍生物以及油脂水解而得到的高级羧酸（如油酸、亚油酸等），都可作为制造泥浆处理剂的原料。

8-6 羟基酸

羟基酸的结构特征是分子中同时含有羟基和羧基。其中羟基连在脂肪族烃基上者称为醇酸；连在芳香酸的芳香环上者称为酚酸。

羟基酸除常用俗名外，也可把羧酸作母体，羟基作取代基进行系统命名。例如：



一、羟基酸的性质

羟基酸分子内含有的羟基和羧基都是容易与水分子形成氢键的基团，所以水溶性比相应的羧酸大。

羟基酸除了具有羟基和羧基的一般性质如成酯、成醚、成羧酸衍生物等以外，还具有由于羟基和羧基相互影响而引起的特性。

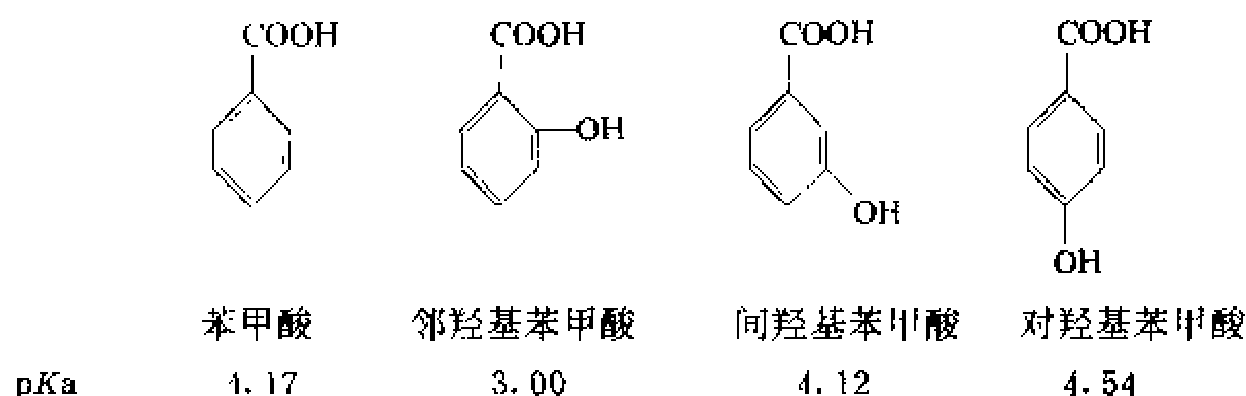
1. 酸性

羟基为吸电子基团，能使羟基酸的酸性增强，不过这种影响随羟基和羧基的距离增大而迅速减弱。例如：



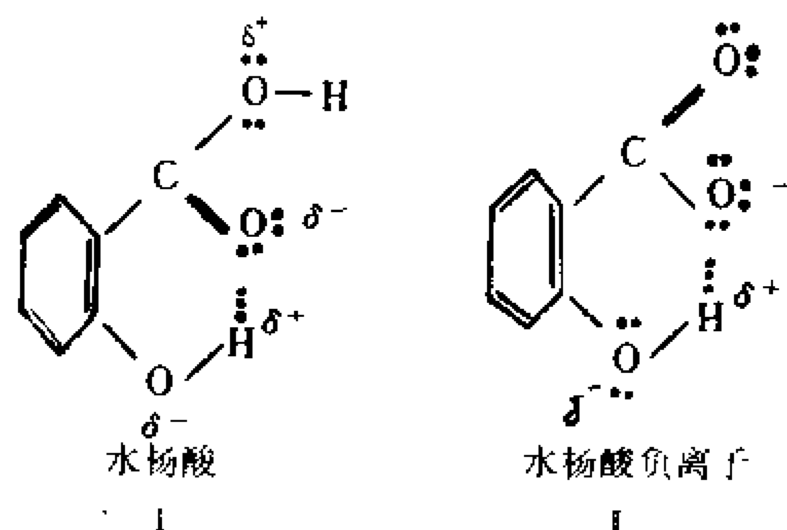
	丙酸	α-羟基丙酸（乳酸）	β-羟基丙酸
p*K*a	4.88	3.86	4.51

三种羟基苯甲酸(酚酸)分子中,羟基和羧基的相对位置不同,它们的酸性也不一样:



	苯甲酸	邻羟基苯甲酸	间羟基苯甲酸	对羟基苯甲酸
p*Ka*	4.17	3.00	4.12	4.54

对羟基苯甲酸芳香环上的羟基,主要是通过共轭效应往羧基提供电子,使酸性降低。间羟基苯甲酸分子中的羟基只能起微小的吸电子效应,故酸性增强不多。邻羟基苯甲酸的酸性比苯甲酸强得多,原因比较复杂,可能主要是羟基和羧基通过分子内氢键而增强了羧基氢原子离解成质子的趋势。例如:

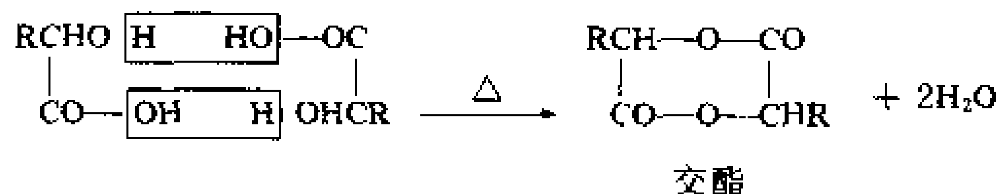


由于形成氢键,一方面将降低羧基中羟基氧原子上的电子云密度(Ⅰ),使氢原子容易离解成 H^+,另一方面将减少羧基负离子的负电荷(Ⅱ),使离解后的 H^+ 不容易再和羧基负离子结合,酸性因而增强。

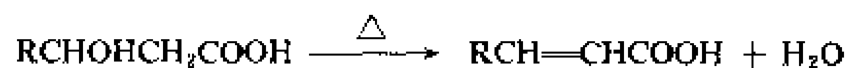
2. *脱水反应*

醇酸受热时,发生脱水反应。脱水产物与羟基和羧基间的相对位置有关。

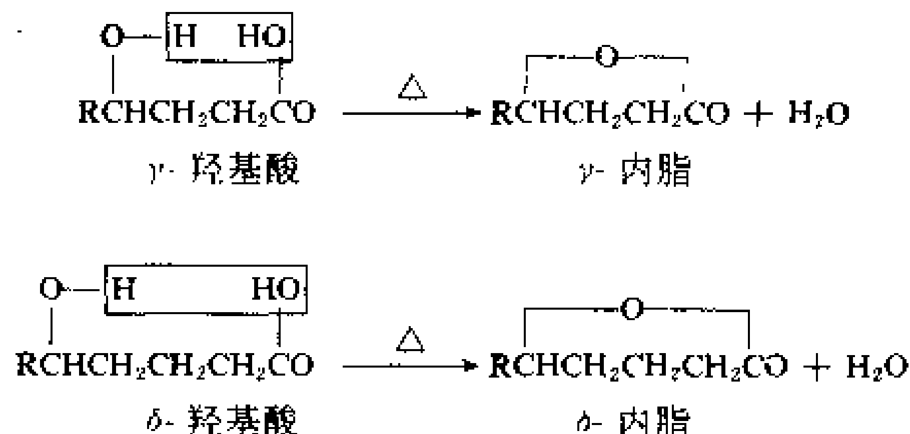
α-羟基酸脱水时,两分子相互酯化,生成六员环的交酯。



β-羟基酸受热时,分子内失去一分子水,生成 α,β-不饱和酸。

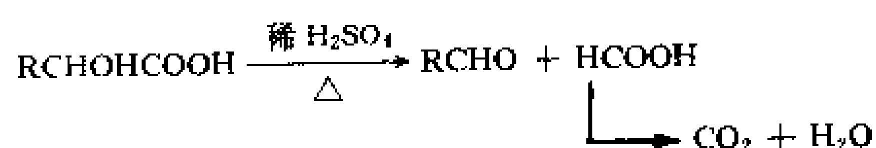


γ-和 δ-羟基酸受热时,分子内失去一分子水,分别生成五员环和六员环的内酯:



3. *脱羧反应*

α-羟基酸与稀硫酸或酸性高锰酸盐共热时,转变成醛或酮:

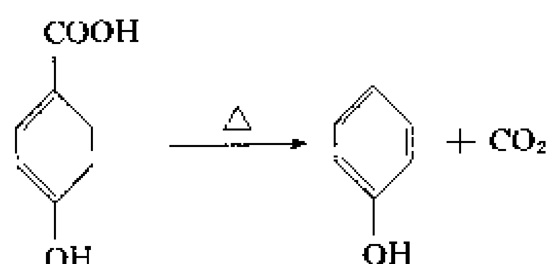




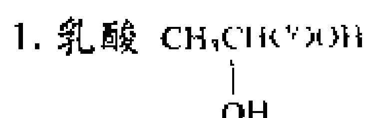
β-羟基酸用碱性高锰酸氧化，分解生成酮：



邻位或对位的酚酸受热时，容易发生脱羧反应。例如：

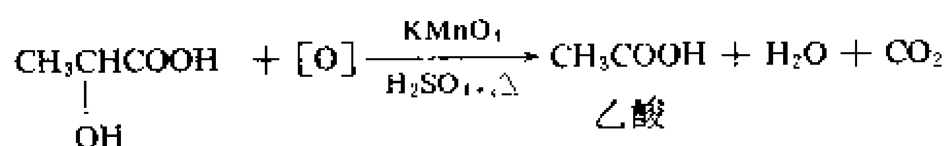


二、重要的羟基酸

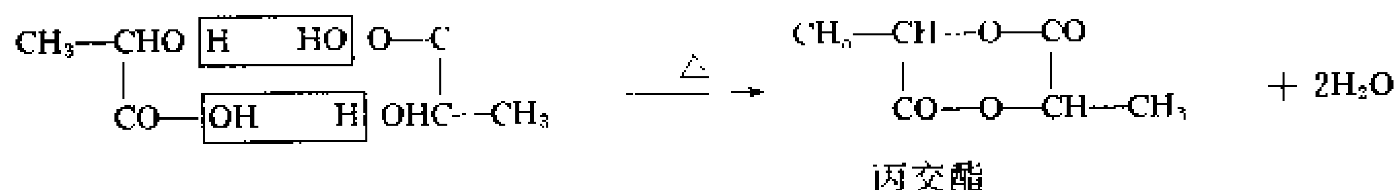
1. 乳酸 

乳酸由于其最初来自酸牛乳而得名。又名 2-羟基丙酸或 α-羟基丙酸。乳酸为白色糖浆状液体，易潮解，易溶于水。乳酸的钙盐不溶于水，所以在制革工业中用乳酸除去脱毛皮革上的石灰，乳酸钙在医药上常用来补充体内的钙质。乳酸随其来源不同而有左旋乳酸和右旋乳酸两种异构体，叫做对映异构体（见第十章）。

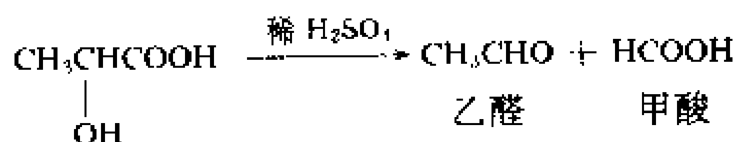
乳酸具有 α-羟基酸的典型反应。如被高锰酸盐氧化成乙酸和二氧化碳。

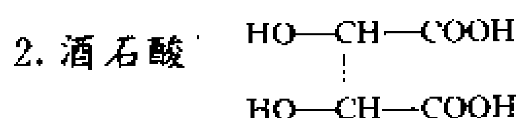


脱水生成交酯：



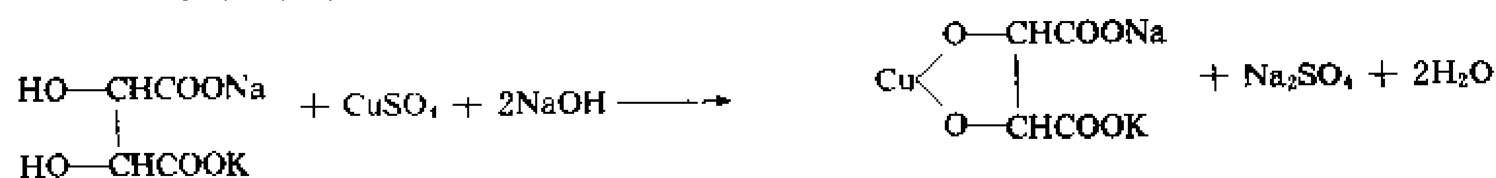
与稀硫酸共热分解成乙醛和甲酸。

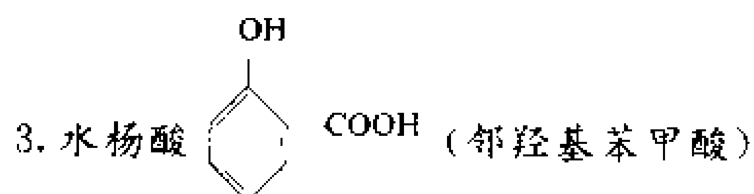


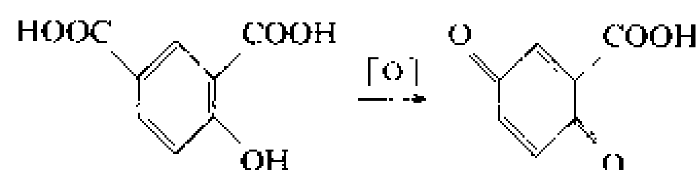
2. 酒石酸 

酒石酸以难溶的酸式钾盐形式存在于葡萄汁内，在用葡萄发酵酿酒时，呈结晶状态析出，这种沉淀叫做酒石，所以把相应的酸叫做酒石酸。

酒石酸为无色晶体，易溶于水。它的钠钾盐和铜离子生成络盐，可使铜离子在碱性溶液中不致呈 $Cu(OH)_2$ 沉淀下来，此络盐又是一个灵敏的氧化剂。斐林试剂就是这样起作用的。

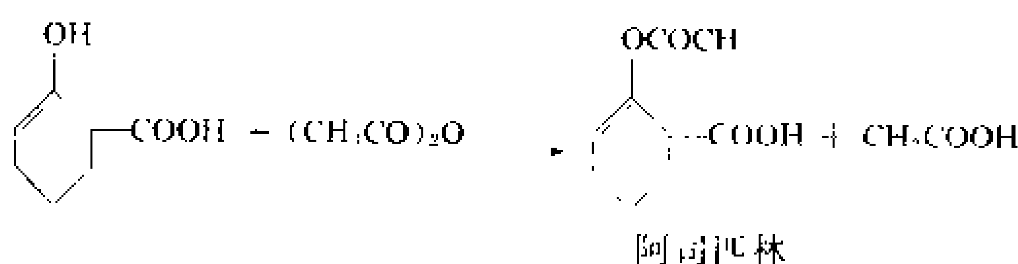


酒石酸的氧锑钾盐叫吐酒石$\cdot H_2O$，有催吐作用，也是治疗血吸虫病的一种特效药。酒石酸有对映异构体，且在立体化学的发展中起过重要作用（见第十章）。



3. 水杨酸（邻羟基苯甲酸）

水杨酸为白色结晶，熔点159℃。加热可升华，但热至熔点以上时，则脱羧而成苯酚。水杨酸在氧化剂及光条件下，易氧化为颜色极深的醌型化合物。



（黄色）。水杨酸与乙酸酐反应，可制得乙酰水杨酸（称阿司匹林），有解热、镇痛、抗风湿作用，故常用作解热止痛药。

$$\text{邻-}HOC_6H_4COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \text{邻-}CH_3COOC_6H_4COOH + CH_3COOH$$

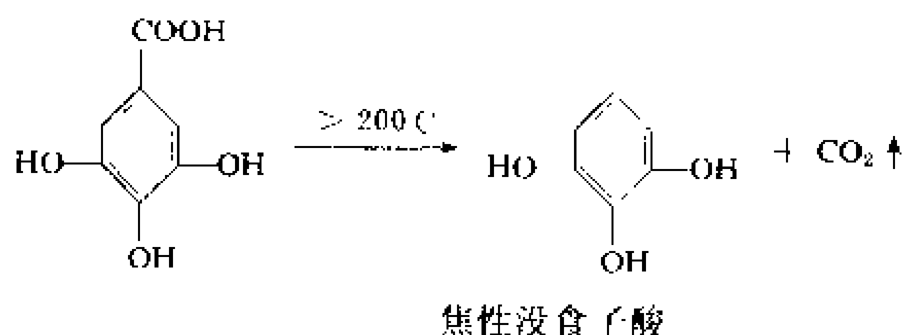
阿司匹林

水杨酸遇 $FeCl_3$ 水溶液显紫红色，水杨酸本身具有消毒、防腐及解热、止痛作用。医药上外用为防腐剂和杀虫剂，对某些皮肤病也有疗效。

4. 没食子酸和丹宁

没食子酸〔$(C_6H_2(OH)_3COOH$、学名为3,4,5-三羟基苯甲酸〕又叫做棓酸或五棓子酸，它是植物中分布最广的有机酸之一，为棕色结晶，纯者为白色，以游离状态或丹宁的形式存在于茶叶、五棓子等植物中。可将五棓子发酵或水解而制得。

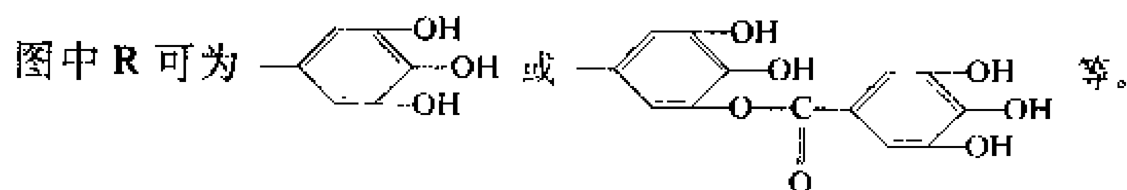
没食子酸与 $FeCl_3$ 作用生成蓝黑色沉淀，故可作制造蓝黑墨水的原料，热至200℃以上会失去 CO_2 而成焦性没食子酸（1,2,3-苯三酚）。



焦性没食子酸

焦性没食子酸为较强的还原剂之一，可用作照相显影剂，在强碱溶液中可吸收大量氧气，故常用作气体分析的吸氧剂。

丹宁是葡萄糖与不同数目的没食子酸形成的酯的混合物，平均每一分子丹宁含有9个没食子酸和一个葡萄糖分子，其结构可大致表示如图8-1。

图中R可为  等。

栲胶的主要成分也是丹宁，可由红柳根或橡椀等加工制成。

丹宁一般为无定形粉末，可溶于水或醇生成胶状溶液，有涩味，易吸潮，有强还原性，露在空气中能吸收氧而变为暗色，其水溶液遇 $FeCl_3$ 可生成蓝黑色或蓝绿色沉淀。丹宁为多元酚酸的酯，故有酯、酚的特性，溶于氢氧化钠溶液生成酚钠，羧酸钠等。酚钠及羧酸钠在水中离解成

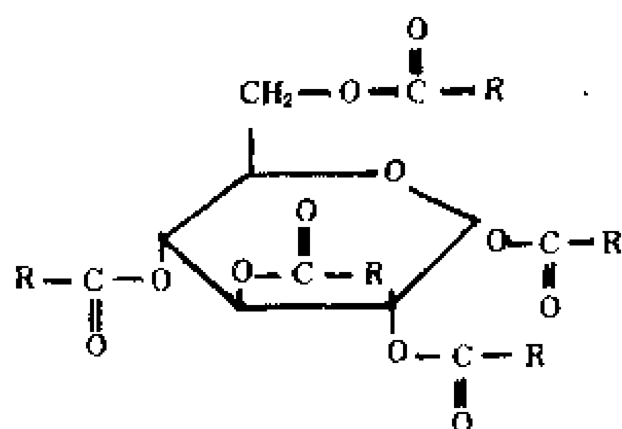
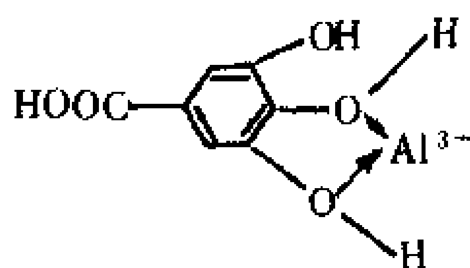
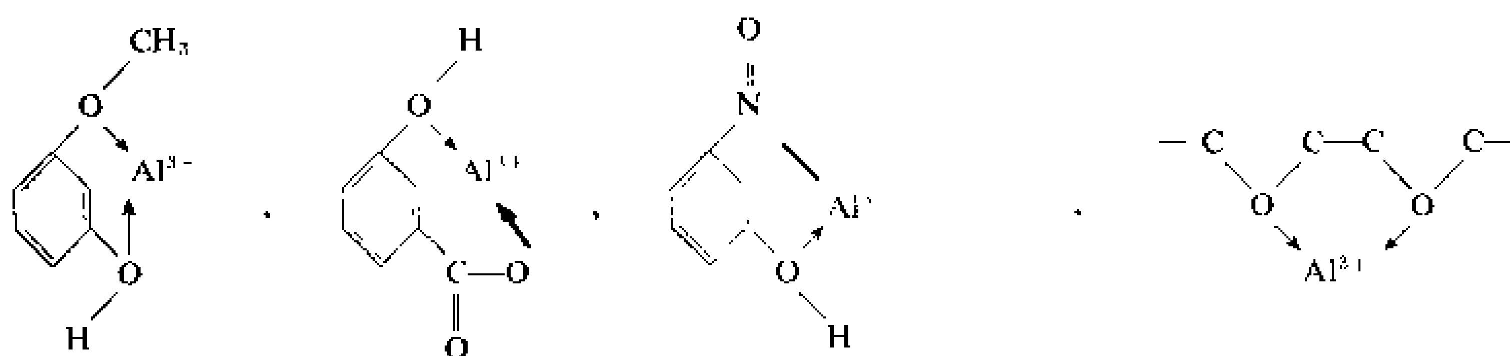


图 8-1 丹宁结构

R—O⁻、Na⁺ 及 RCOO⁻，带电荷的离子易水化而形成水化层。邻双酚羟基及邻羟基羧酸都能与金属离子形成螯合物：

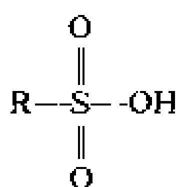


所以丹宁能吸附在粘土颗粒的表面上。实际上，不仅相邻的酚羟基可以螯合，相邻的极性基团如甲氧基、羟基、亚硝基（—NO）及多醚链都有螯合的性能。例如：

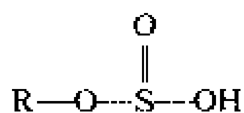


8-7 磺 酸

磺酸是含有磺酸基—SO_3H 的有机化合物，与亚硫酸氢酯互为异构体。磺酸分子中的硫原子直接与烃基相连，亚硫酸氢酯中的硫却是通过氧原子与烃基相连的。



磺酸



亚硫酸氢酯

磺酸可分为脂肪族和芳香族磺酸。一般叫作烃基磺酸。例如：



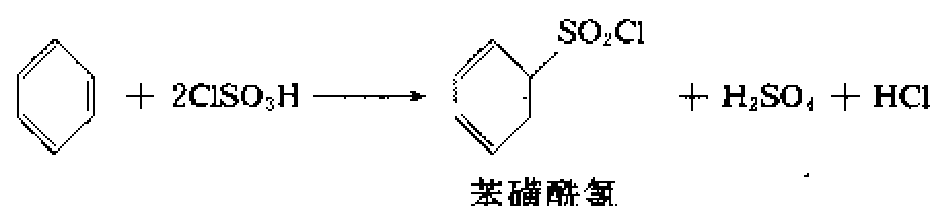
CH_3SO_3H 甲基磺酸、 $C_6H_5SO_3H$ 苯磺酸

磺酸的水溶性很大，所以经常在化合物分子中引入磺酸基以增大溶性。磺酸水溶液呈强酸性，其酸性与硫酸差不多，磺酸能与金属氢氧化物或碳酸盐作用生成磺酸盐，其铅盐、钙盐、镁盐和铝盐易溶于水，所以磺酸钠可作为高矿化度泥浆处理剂，还可在泥浆处理剂中引入磺酸基以改变其性质。

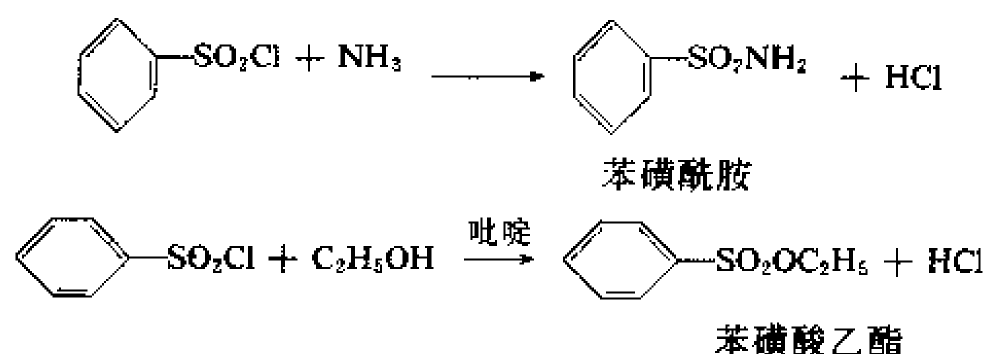
磺酸用 PCl_5（或 PCl_3，$POCl_3$）处理，生成磺酰氯：



苯磺酰氯也可直接用 $ClSO_3H$(氯磺酸)作磺化剂处理苯(苯磺酰化反应)而得到。

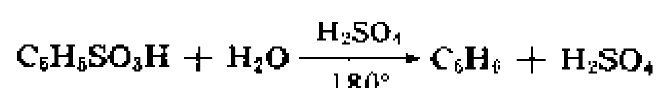


苯磺酰氯分子中的氯原子较活泼,通过它可以制得一系列的苯磺酸衍生物。苯磺酰氯在合成染料、农药及医药上具有广泛的用途。例如:

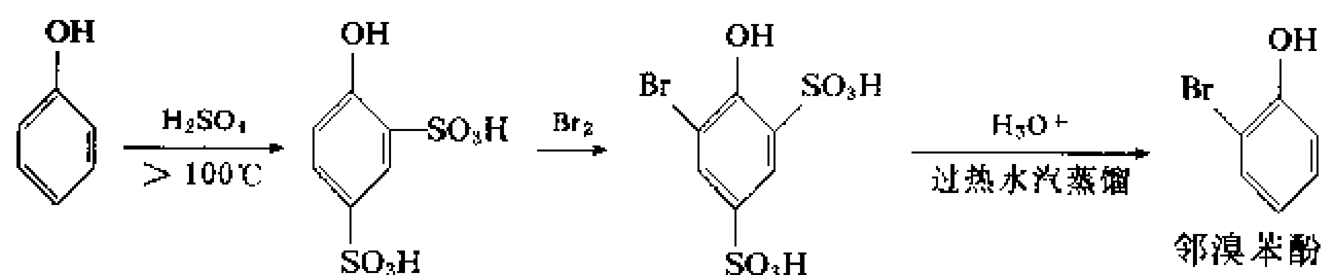


某些磺酸的钠盐可作泥浆处理剂中的表面活性剂。

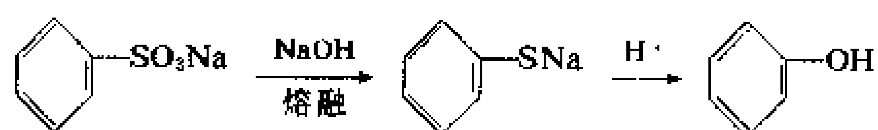
芳香族磺酸分子中的磺酸基可被—H,—OH,—CN,—NH_2 等基团取代,其中实用价值比较大的为被—H 取代。例如:



此反应实为磺化的逆反应。有机合成上,在必要时,先进行磺化反应引入磺酸基以增加反应物的水溶性,或占据环上某些位置,待其它必要的反应完成后,再将磺酸基水解掉。例如,可用此法从苯酚制备邻溴苯酚。



也可用苯磺酸或其钠盐与固体 NaOH 熔融以制备苯酚。



第九章　含氮化合物和表面活性剂

含氮有机化合物种类很多，甚至比含氧化合物还多得多。如硝基化合物，胺类、酰胺、腈、肼、肟、硝酸酯等，都可以看作烃类分子中氢原子被含氮基团取代后的产物。含氮有机化合物在组成天然产品和生理活性方面都起着重要的作用。另外，泥浆处理剂中，也有不少是含氮有机化合物。如阳离子表面活性剂、聚丙烯酰胺等。本章主要讨论胺、酰胺、氨基酸、腈、异氰酸酯、吡啶等。还将对表面活性剂作简要介绍。

9-1　胺

一、胺的结构和命名

胺类可以看作氨分子中的氢原子被烃基取代后生成的物质。如



NH_3	RNH_2	R_2NH	R_3N
氨	伯胺	仲胺	叔胺

胺类可根据分子中氮原子上连接的烃基多少而分为伯胺（RNH_2，又叫第一胺），仲胺（R_2NH，又叫第二胺），和叔胺（R_3N，又叫第三胺）。必须注意，伯、仲、叔胺和伯、仲、叔醇中"伯、仲、叔"的含义是不相同的。前者是指氮原子分别与一个、二个或三个烃基相连的胺类而言；后者是按与羟基相连的碳原子分别属于伯、仲或叔类而定的。例如$(CH_3)_3C-NH_2$（叔丁胺）属于伯胺；而$(CH_3)_3C-OH$（叔丁醇）却是叔醇。除了伯、仲、叔三种胺以外，还有与NH_4OH和铵盐（如NH_4Cl）相当的含氮有机化合物，分别称为季铵碱和季铵盐。例如：



$(CH_3)_4NOH$　氢氧化四甲基铵（季铵碱）

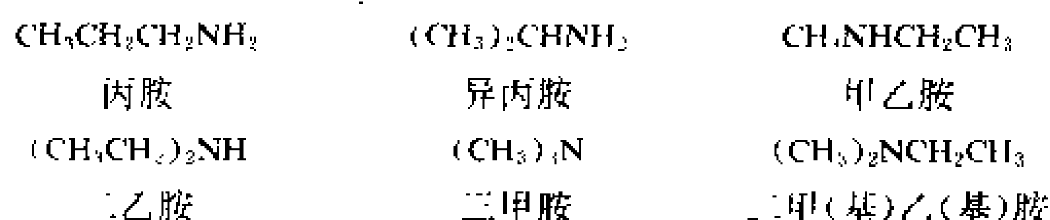


$(CH_3)_4NCl$　氯化四甲基铵（季铵盐）

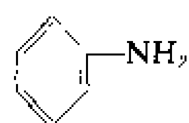
根据胺分子中氨基（$-NH_2$）的数目而分为一元胺，二元胺及多元胺，例如CH_3NH_2（甲胺），$H_2NCH_2CH_2NH_2$（乙二胺）等。

还可根据烃基的种类而分为脂肪族胺，如$CH_3CH_2NH_2$（乙胺）和芳香族胺，如$C_6H_5NH_2$（苯胺）。

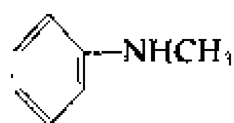
结构比较简单的胺可按其所含烃基的名称而叫某胺。例如



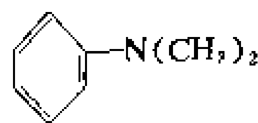
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	$(CH_3)_2CHNH_2$	$CH_3NHCH_2CH_3$
丙胺	异丙胺	甲乙胺
$(CH_3CH_2)_2NH$	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_2NCH_2CH_3$
二乙胺	三甲胺	二甲(基)乙(基)胺



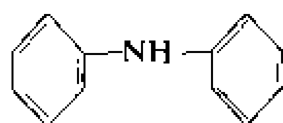
苯胺



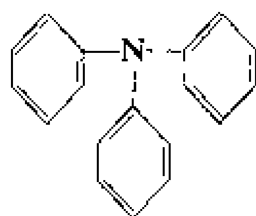
N-甲(基)苯胺



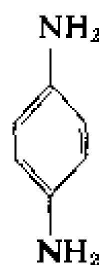
N,N-二甲(基)苯胺



二苯胺

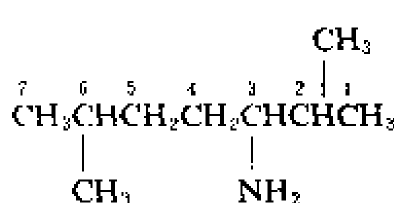


三苯胺

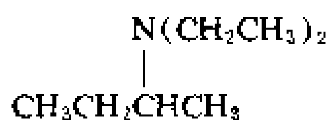


对苯二胺

结构比较复杂的胺,可将氨基当作烃的取代基而进行系统命名。例如

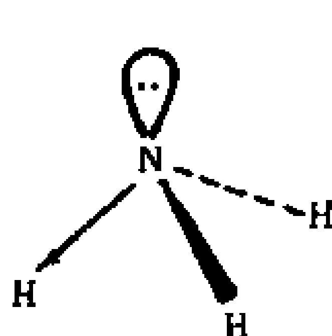


3-氨基-2,6-二甲基庚烷

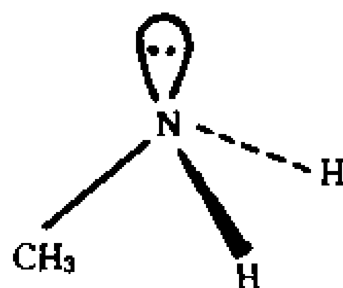


2-二乙氨基丁烷

我们知道氨分子具有棱锥体结构,H—N—H 键角为 107.3°,可见氮原子呈 sp^3 杂化状态,它用三个 sp^3 杂化轨道分别与三个氢原子的 s 轨道重叠,形成三个(sp^3—s)σ 键,氮原子上还有一个孤电子对占据另一个 sp^3 杂化轨道,处于棱锥体的顶点。胺的结构与氨类似(图 9-1),胺分子的氮原子上的三个 sp^3 杂化轨道分别与氢或碳原子形成三个 σ 键。



氨的结构



甲胺的结构

图 9-1 氨和甲胺的结构

二、胺的性质

脂肪族胺中,低级胺为有鱼腥味的气体,易溶于水;高级胺为不易挥发且近乎无味的固体。伯胺或仲胺由于氢键缔合而使它们的沸点比分子量相近的烷烃高,但其分子间缔合能力不及相应的醇强,所以沸点又不如分子量相近的醇高;叔胺氮原子上没有氢,不能形成氢键,沸点也和相应的烷烃差不多。见表 9—1。

芳香族胺为高沸点液体或固体,有特殊气味,但不如脂肪族胺的大。芳香族胺很毒,并且能渗入皮肤,使用时应特别小心! 芳香族胺能随水汽蒸发,故可用水汽蒸馏法分离和提纯。

胺类能与氯化钙形成络合物，所以不能用氯化钙进行干燥。一般用固体 NaOH、KOH 作干燥剂。

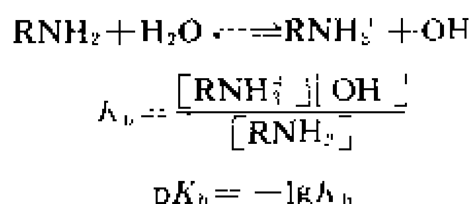
表 9－1　胺的物理常数

名　称	结　构　式	熔点(℃)	沸点(℃)	pK_b
甲胺	CH_3NH_2	－93.5	－6.3	3.35
二甲胺	$(CH_3)_2NH$	－9.3	7.4	3.27
三甲胺	$(CH_3)_3N$	－117.2	2.9	4.22
乙胺	$CH_3CH_2NH_2$	－81	16.6	3.21
二乙胺	$(CH_3CH_2)_2NH$	56.3	－48	3.00
三乙胺	$(CH_3CH_2)_3N$	－114.7	89.3	3.25
正丙胺	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	－83	47.8	3.39
正丁胺	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	－19.1	77.8	3.32
正戊胺	$CH_3(CH_2)_4NH_2$	－55	104.4	3.40
乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	8.5	116.5	4.07
己二胺	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	41	204	3.07
苯胺	$C_6H_5NH_2$	－6.3	184	9.23
N-甲基苯胺	$C_6H_5NHCH_3$	－57	196.3	9.15
N,N-二甲基苯胺	$C_6H_5N(CH_3)_2$	2.5	194	8.93
对-甲苯胺	$CH_3-C_6H_4-NH_2$（对位）	44	200	8.92
邻-甲苯胺	$C_6H_4(NH_2)(CH_3)$（邻位）	24.4	197	9.59
间-甲苯胺	$C_6H_4(NH_2)(CH_3)$（间位）	31.5	203	9.30
二苯胺	$(C_6H_5)_2NH$	51	302	13
三苯胺	$(C_6H_5)_3N$	127	365	
α-萘胺	$C_{10}H_7NH_2$（1-位）	50	300.8	10.08
β-萘胺	$C_{10}H_7NH_2$（2-位）	113	306.1	9.89

胺是一类很活泼的化合物，其主要化学性质都与氮原子上的孤电子对有关；胺也由此而具亲核性能，可与一些亲电性物质如 H^+、卤代烷等发生反应。

1. 碱性

和氨相似，胺在水溶液中存在着下列平衡：



$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$
$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$
$$pK_b = -\lg K_b$$

K_b 值愈大（或 pK_b 值愈小），碱性愈高。从表 9－1 可以看出，脂肪族胺的碱性比氨强，芳香族胺的碱性却比氨还弱得多。因为烷基是推电子的基团，与氨基相连，使氮原子的电子云密度增大，更容易与带正电荷的质子结合，所以脂肪族胺的碱性比氨强，但仍为弱碱。苯胺分子中氮原子的孤电子对和芳环的 π 电子轨道重叠，形成 $p-\pi$ 共轭，原来属于氮原子的电子离域在由氮原子和芳环构成的共轭体系中，降低了氮原子的电子云密度，接受质子的能力亦跟着减小，碱性因而减弱。同时，苯环的体积较大，占据较大的空间，质子不易靠近氨基，所以苯胺的碱性比氨弱得多。可以预见，二苯胺、三苯胺以及在苯环的邻位上连有象硝基一类的吸电子基时，相应的芳胺的碱性会更弱。例如：

	氨	苯胺	二苯胺	三苯胺
pK_b =	4.75	9.30	13	近于中性

	对-硝基苯胺	苯胺	邻-硝基苯胺
pK_b =	12.9	9.30	13.82

胺类既有碱性就能与强酸成盐，不过胺为弱碱，所以它的盐为强碱分解，生成原来的胺。

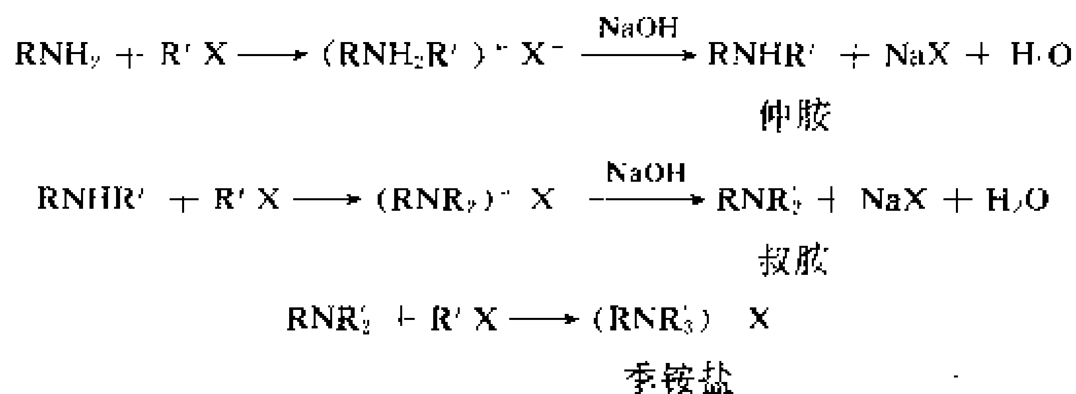


$$RNH_2 \xrightarrow{HCl} RNH_2 \cdot HCl \xrightarrow{NaOH} RNH_2$$

利用这种性质可将胺类和非碱性物质分离，或鉴定其是否为胺。

2. 胺的烃基化

胺类作为亲核试剂容易与卤代烃起亲核取代反应，依次生成仲胺、叔胺和季铵盐。再用碱处理仲胺和叔胺的盐类，可得相应的游离胺。



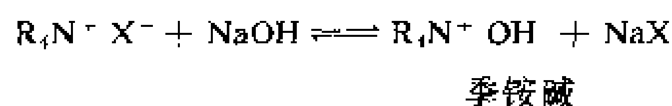
$$RNH_2 + R'X \longrightarrow (RNH_2R')^+X^- \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{仲胺}}{RNHR'} + NaX + H_2O$$

$$RNHR' + R'X \longrightarrow (RNR'_2)^+X^- \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{叔胺}}{RNR'_2} + NaX + H_2O$$

$$RNR'_2 + R'X \longrightarrow \underset{\text{季铵盐}}{(RNR'_3)^+X^-}$$

芳香族卤代烃只有在剧烈条件下才能发生类似反应。

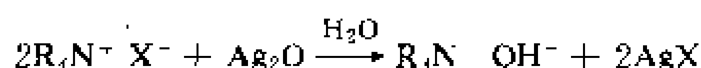
季铵盐为白色结晶固体，溶于水且在溶液中完全离解；与强碱作用不能游离出胺而是得到含季铵碱的平衡混合物：



$$R_4N^+X^- + NaOH \rightleftharpoons R_4N^+OH^- + NaX$$

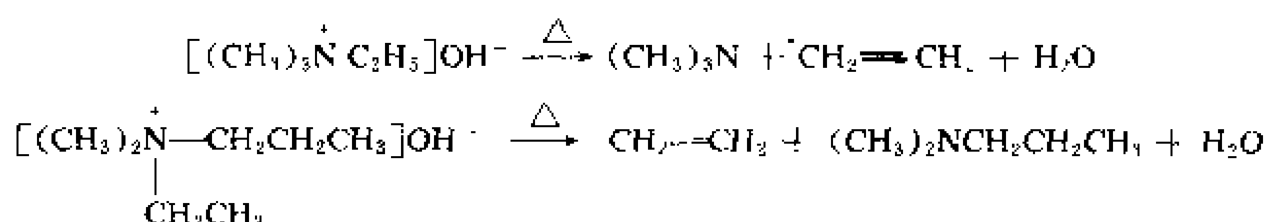
季铵碱

季铵碱（氢氧化四烃基铵）为白色而易潮解的结晶固体，为一种与 NaOH、KOH 等碱性相当的强碱。季铵盐与潮湿 Ag_2O 或 KOH 的甲醇溶液反应可以转变成季铵碱。



$$2R_4N^+X^- + Ag_2O \xrightarrow{H_2O} R_4N^+OH^- + 2AgX$$

季铵碱受热分解成叔胺及其它化合物。例如：



$$[(CH_3)_3\overset{+}{N}C_2H_5]OH^- \xrightarrow{\triangle} (CH_3)_3N + CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$[(CH_3)_2\overset{+}{N}(CH_2CH_3)-CH_2CH_2CH_3]OH^- \xrightarrow{\triangle} CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_2NCH_2CH_2CH_3 + H_2O$$

研究结果表明：季铵碱受热分解时，主要是含氢原子最多的 β-碳原子上的氢原子与羟基脱水成烯烃。甲基结合得最牢，故氢氧化四甲基铵受热分解生成甲醇。

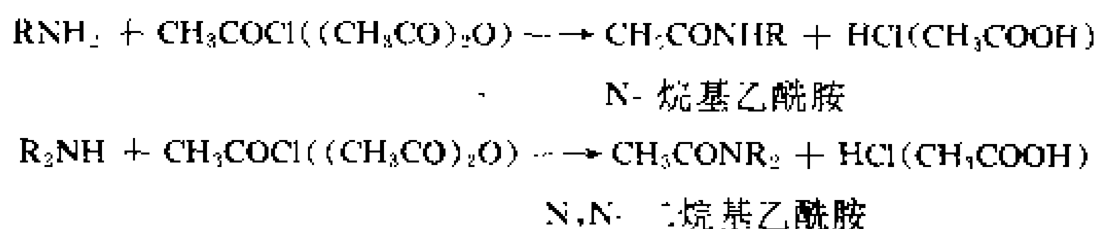


$$(CH_3)_4N^+OH^- \xrightarrow{\triangle} (CH_3)_3N + CH_3OH$$

含有一个较长碳链（$C_{12\sim18}$）烷基的胺盐和季铵盐可作阳离子表面活性剂。如 $C_{18}H_{37}NH_3^+Cl^-$ 十八胺盐酸盐；$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$ 氯化三甲基十六烷基铵等。

3. *胺的酰基化*

伯胺和仲胺与酰氯或酸酐反应生成 N-烷基酰胺。叔胺不发生类似反应。例如：



$$RNH_2 + CH_3COCl((CH_3CO)_2O) \longrightarrow CH_3CONHR + HCl(CH_3COOH)$$

N-烷基乙酰胺

$$R_2NH + CH_3COCl((CH_3CO)_2O) \longrightarrow CH_3CONR_2 + HCl(CH_3COOH)$$

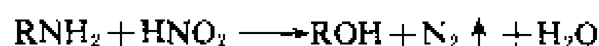
N,N-二烷基乙酰胺

这种取代酰胺容易制得，且为具有一定熔点的晶体，故可用来鉴定胺类；也可用来分离叔胺和保护氨基。

4. *与亚硝酸反应*

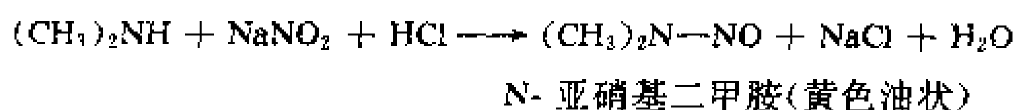
脂肪族伯、仲、叔三种胺与亚硝酸反应后，生成不同的产物。可用来区别它们。

脂肪族伯胺与亚硝酸的反应虽很复杂，但总能定量地放出氮气，可用来定量测定氨基（$-NH_2$），其反应可简单地表示如下：



$$RNH_2 + HNO_2 \longrightarrow ROH + N_2\uparrow + H_2O$$

仲胺与亚硝酸作用生成黄色中性油状液体——N-亚硝基胺，此类物质有强烈的致癌性。

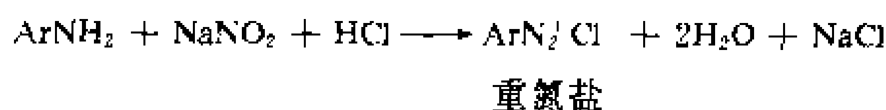


$$(CH_3)_2NH + NaNO_2 + HCl \longrightarrow (CH_3)_2N-NO + NaCl + H_2O$$

N-亚硝基二甲胺（黄色油状）

脂肪族叔胺氮原子上没有氢，所以在同样条件下不发生类似反应，只生成不稳定的亚硝酸盐，该盐容易水解而重新得到原来的胺。

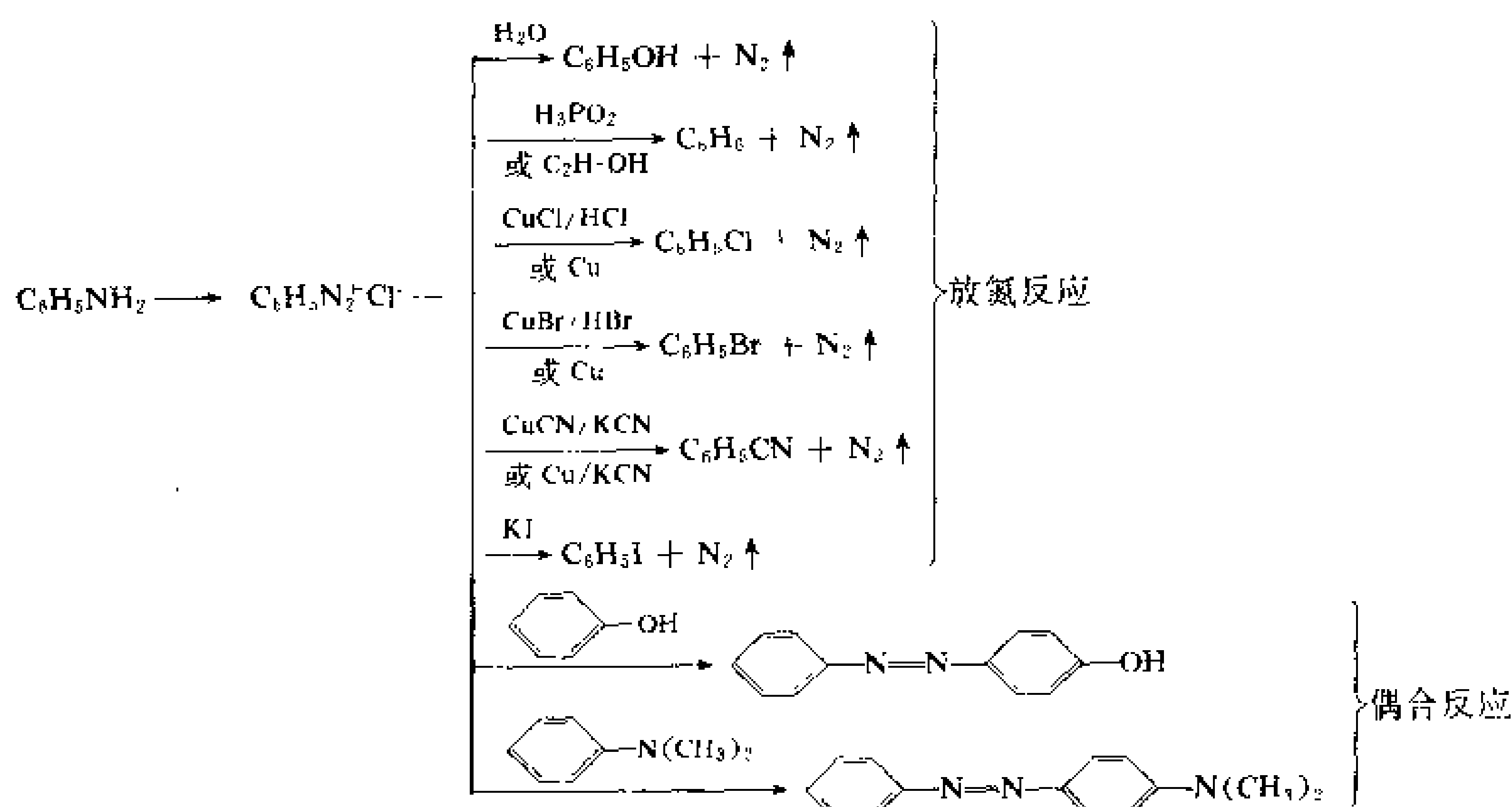
芳香族伯胺在强酸存在和较低温度（0—5℃）下，与亚硝酸作用生成芳香族重氮盐。此反应称为重氮化反应。



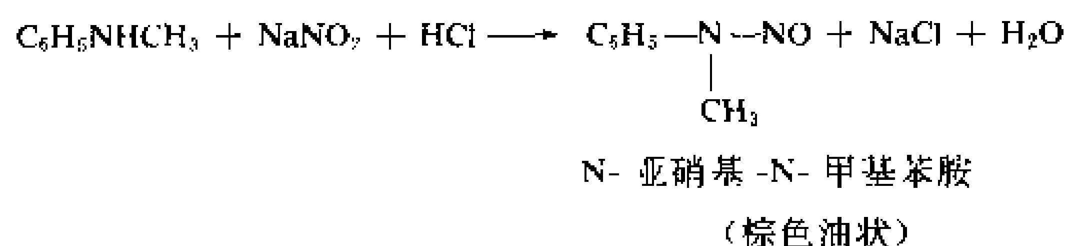
$$ArNH_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow ArN_2^+Cl^- + 2H_2O + NaCl$$

重氮盐

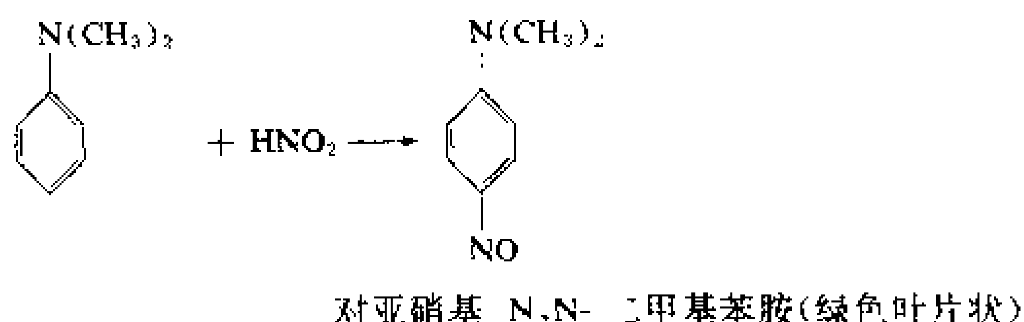
重氮盐在5℃以下是稳定的。它能发生一系列的重要反应，广泛地应用来合成芳香族化合物。例如：



芳香族仲胺和脂肪族仲胺一样，与亚硝酸作用生成 N-亚硝基胺。例如：



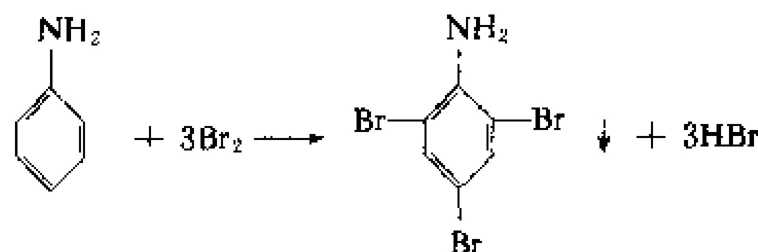
芳香族叔胺与亚硝酸作用，环上对位氢被亚硝基取代。如 N，N-二甲基苯胺与亚硝酸作用，生成对亚硝基-N，N-二甲基苯胺。



对亚硝基 N、N- 二甲基苯胺(绿色叶片状)

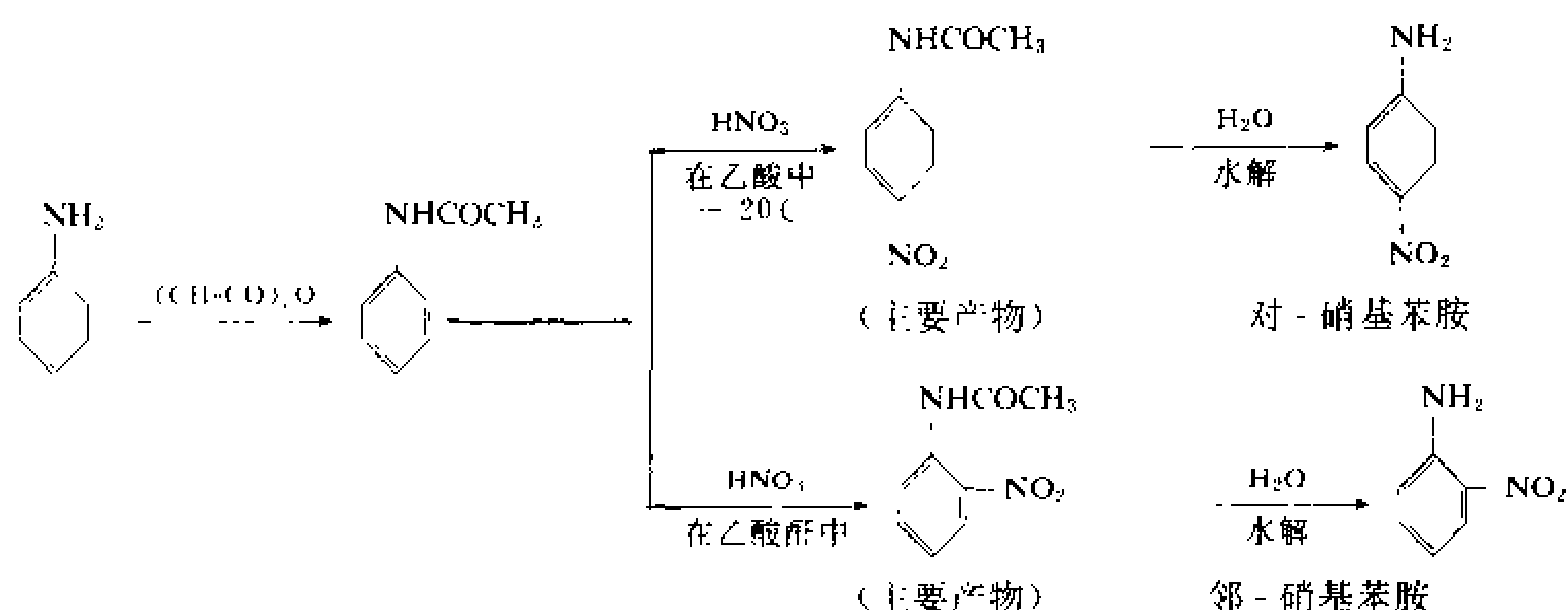
5. 芳香族胺类芳环上的取代反应

（1）卤代　氨基为很强的邻、对位定位基。进行取代反应时，容易生成多元取代物。例如，苯胺与过量溴水作用立刻生成 2，4，6-三溴苯胺的白色沉淀。

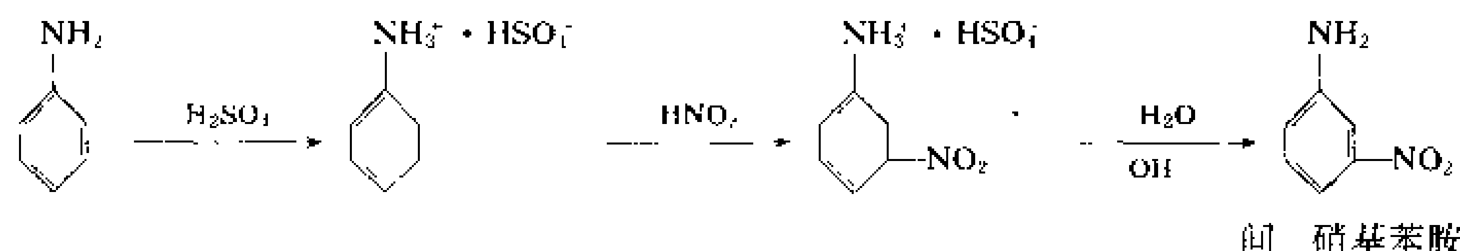


此反应是定量进行的，可用于苯胺的定性和定量分析。

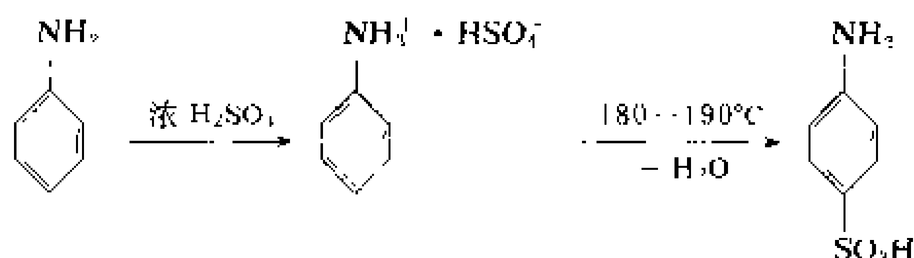
（2）硝化　芳胺很容易被氧化，苯胺直接硝化时，必须发生剧烈的氧化反应，所以必须先乙酰化或成盐等方法把氨基保护起来，然后再进行硝化。乙酰苯胺硝化时，生成邻位或对位的硝化产物，再水解成硝基苯胺。



若用浓硝酸和浓硫酸的混酸进行硝化，则主要产物为间-硝基苯胺。因为在这种情况下，首先生成硫酸盐，$-NH_3^+$ 为间位定位基，并能使苯环稳定，可防止被硝酸氧化。



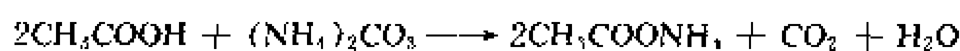
(3) 磺化　苯胺与浓硝酸混合，首先生成苯胺硫酸盐。后者在180—190℃加热数小时，即得对氨基苯磺酸：



对氨基苯磺酸为白色结晶，能溶于热水，是合成磺胺药物和染料的中间体。

9-2　酰　　胺

羧酸与氨作用首先生成铵盐，铵盐受热脱水得到酰胺。例如：



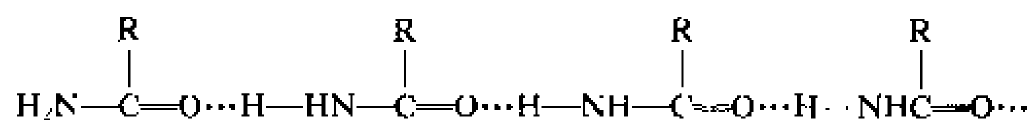
$$2CH_3COOH + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONH_4 + CO_2 + H_2O$$



$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{蒸馏} CH_3CONH_2 + H_2O$$

酰氯、酸酐和酯发生氨解时都生成酰胺。

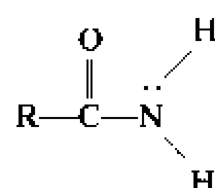
除甲酰胺为液体外，其余的酰胺都为无色晶体。低分子量酰胺溶于水(能与水形成氢键)；低分子量酰胺分子间能通过氢键而缔合，故其沸点比根据分子量所预期的高出许多。



酰胺的化学性质除曾作为酸的衍生物介绍过的以外，尚具有下列特性。

一、酸碱性

酰胺的氨基氮原子上的孤电子对与羰基 π 键形成 $p-\pi$ 共轭，使氮原子上电子云密度降低，碱性减弱，同时氮原子上的氢也变得比较活泼。

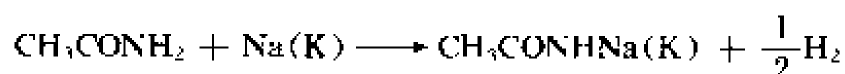


一般说来，酰胺为中性化合物，只在特殊情况下才形成不稳定的盐。如与浓盐酸生成极不稳定的盐酸盐。



$$CH_3CONH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CONH_2 \cdot HCl$$

与金属钠(或钾)在乙醚溶液中生成极不稳定的钠(或钾)盐：



$$CH_3CONH_2 + Na(K) \longrightarrow CH_3CONHNa(K) + \frac{1}{2}H_2$$

不过，氮原子上的孤电子对还可与粘土表面的 Al^{3+}、Ca^{2+} 等形成配价键。所以含酰胺键的化合物如聚丙烯酰胺能作泥浆处理剂。

二、水解

酰胺水解时生成羧酸和氨。酸和碱的存在都可以加速反应的进行。*RCONH₂+N 剂*。

二、水解

酰胺水解时生成羧酸和氨。酸和碱的存在都可以加速反应的进行。



$$RCONH_2 + NaOH \longrightarrow RCOONa + NH_3$$



$$RCONH_2 + H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow RCOOH + NH_4HSO_4$$

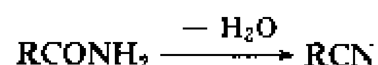
三、与亚硝酸作用



$$RCONH_2 + HONO \longrightarrow RCOOH + N_2\uparrow + H_2O$$

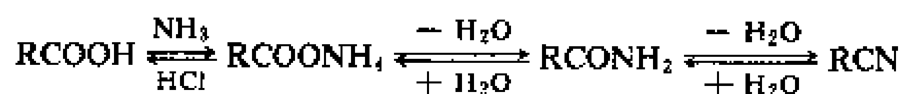
四、脱水反应

酰胺与强脱水剂如 P_2O_5、PCl_5、$POCl_3$、$SOCl_2$ 或 $(CH_3CO)_2O$ 共同加热可脱水而成相应的腈。



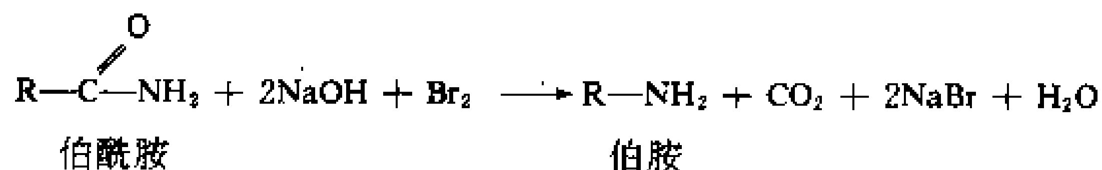
$$RCONH_2 \xrightarrow{-H_2O} RCN$$

酰胺与羧酸、腈等化合物的相互联系可表示如下：

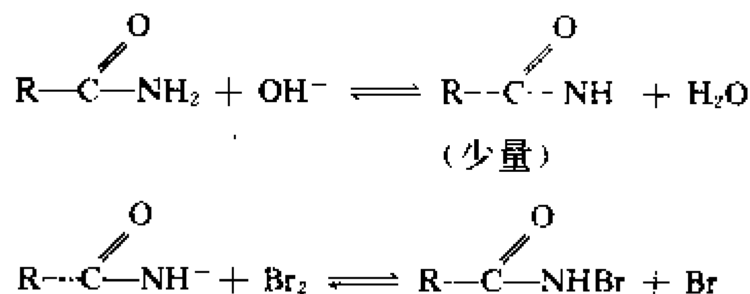


五、霍夫曼(Hofmmann)降级反应(又称霍夫曼重排)

伯酰胺在氢氧化钠(或钾)的溶液中用卤素处理时，失去羰基变成伯胺。

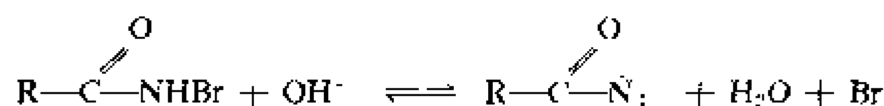


此反应称为酰胺的降级反应，又称霍夫曼降级反应。可能是按下列历程进行的：

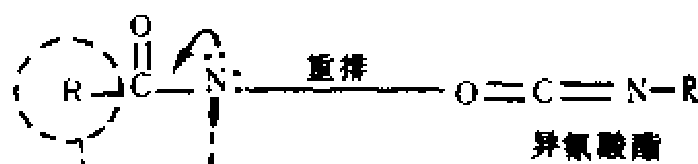


N 溴酰胺

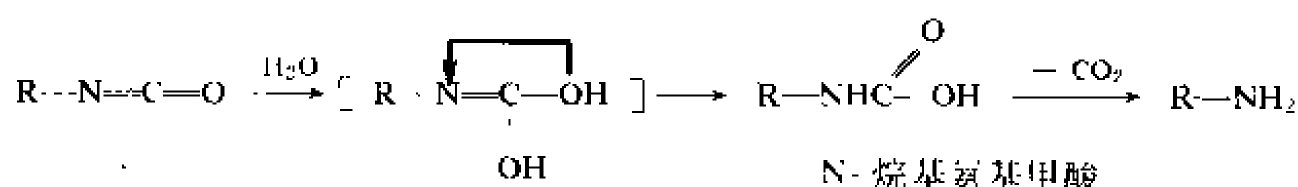
生成物N-溴酰胺还有一个氢原子与氮相连，因为卤素的存在，其酸性比原始酰胺强。它在碱的作用下失去HBr，生成一个极不稳定的中间产物(氮的价电子层中只有六个电子)。



此中间产物的烷基带着一对成键电子立刻转移到缺电子的氮原子上而生成异氰酸酯(氮原子周围又有八个价电子)。



异氰酸酯在无水的情况下很稳定，但有水存在时立刻水解成不稳定的N-烷基氨基甲酸。N-烷基氨基甲酸很容易脱羧(失去CO_2)，生成相应的胺。



此反应过程虽然很复杂，但反应产率较好，产物较纯。常用来从羧酸制备少一个碳原子的伯胺。但R为超过六个或七个碳原子的烷基时，则产率不高。

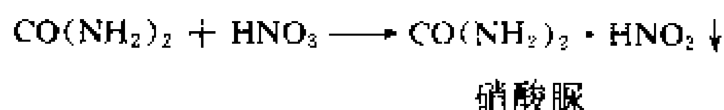
9-3 脲

脲，又叫尿素$CO(NH_2)_2$。脲可看作为碳酸的中性酰胺，它是蛋白质在哺乳动物体内进行代谢作用的主要最终产物。脲是无色长菱形结晶，熔点133℃，易溶于水和乙醇中，难溶于乙醚。脲是高效固体氮肥，也用于制造塑料和药物。

脲具有酰胺的一般化学性质，但脲分子中同一个碳原子上连有两个氨基，所以还有一些特殊性质。

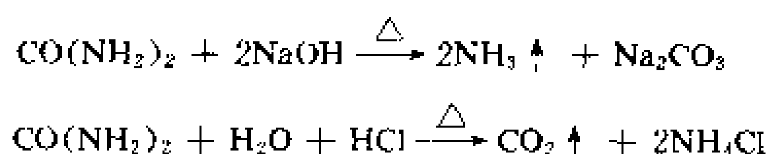
一、微碱性

脲的碱性很弱，其水溶液不能使石蕊变色，只能与强酸成盐，例如：



据此可把脲从尿液中分离出来。

二、水解



三、放氮反应

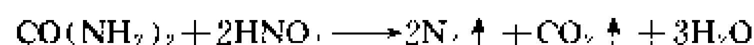
脲与过量次溴酸钠溶液作用时，发生类似霍夫曼降级反应，放出氮气。



$$CO(NH_2)_2 + 3NaOBr \longrightarrow Na_2CO_3 + N_2\uparrow + 3H_2O + 3NaBr$$

根据测量所放出的氮气的体积，可以测定尿液中脲的含量。

脲能与亚硝酸作用生成 CO_2 和 N_2。

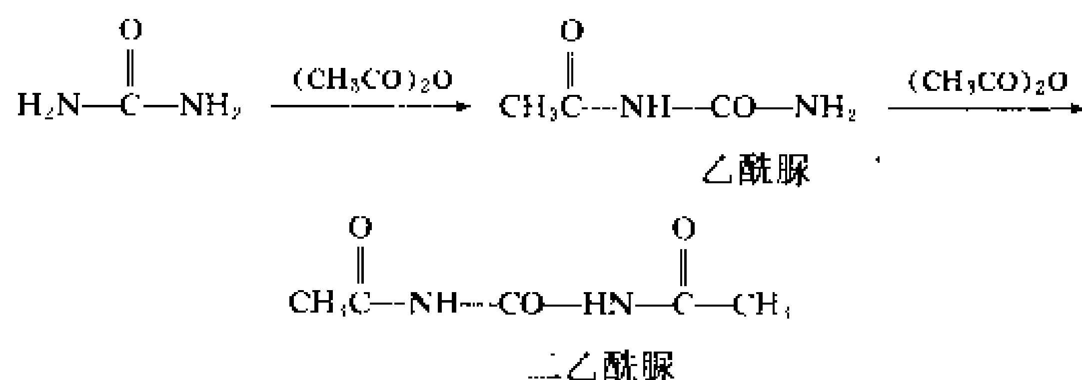


$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 \longrightarrow 2N_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

利用此反应可测定脲的含量，还可用以除去重氮化反应中过剩的亚硝酸。

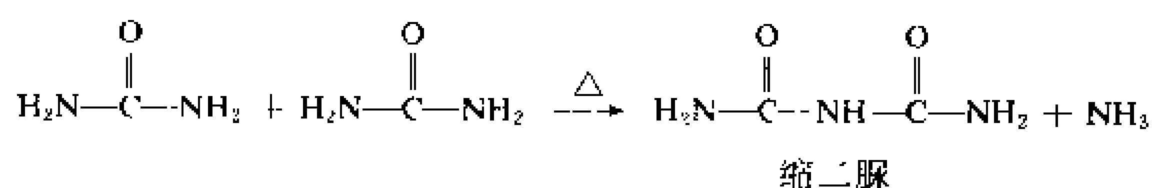
四、酰基化

脲与酰氯或酸酐作用生成酰脲。例如：



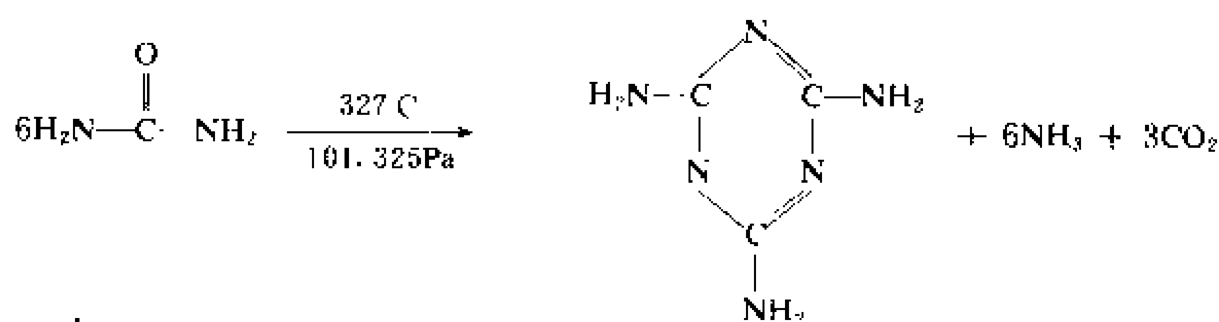
五、缩二脲反应

把脲缓慢加热至稍高于其熔点时，则两分子间共同脱去一分子氨，生成缩二脲：



缩二脲不溶于水，能溶于碱，在其碱性溶液中加微量硫酸铜，即显紫红色。这个反应叫缩二脲反应。发生缩二脲反应是所有含两个或更多个酰胺链段—C(=O)—N(H)—（肽键）的化合物的特征。

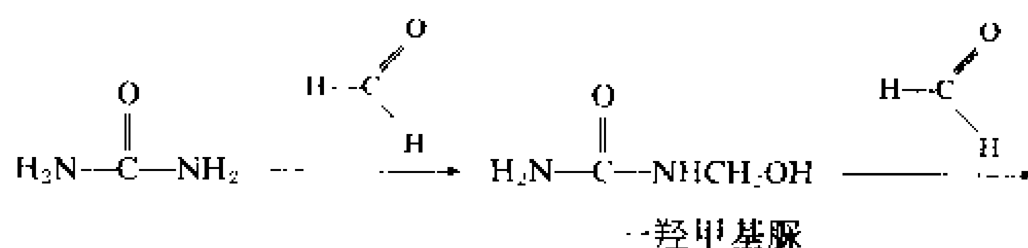
六、脲在高温高压下生成三聚氰胺

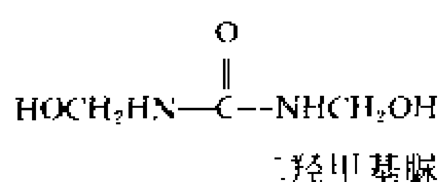


三聚氰胺和甲醛缩合可制成三聚氰胺-甲醛树脂。这种树脂与脲醛树脂类似，且质量更好，有较高的耐水性和对电弧的稳定性。

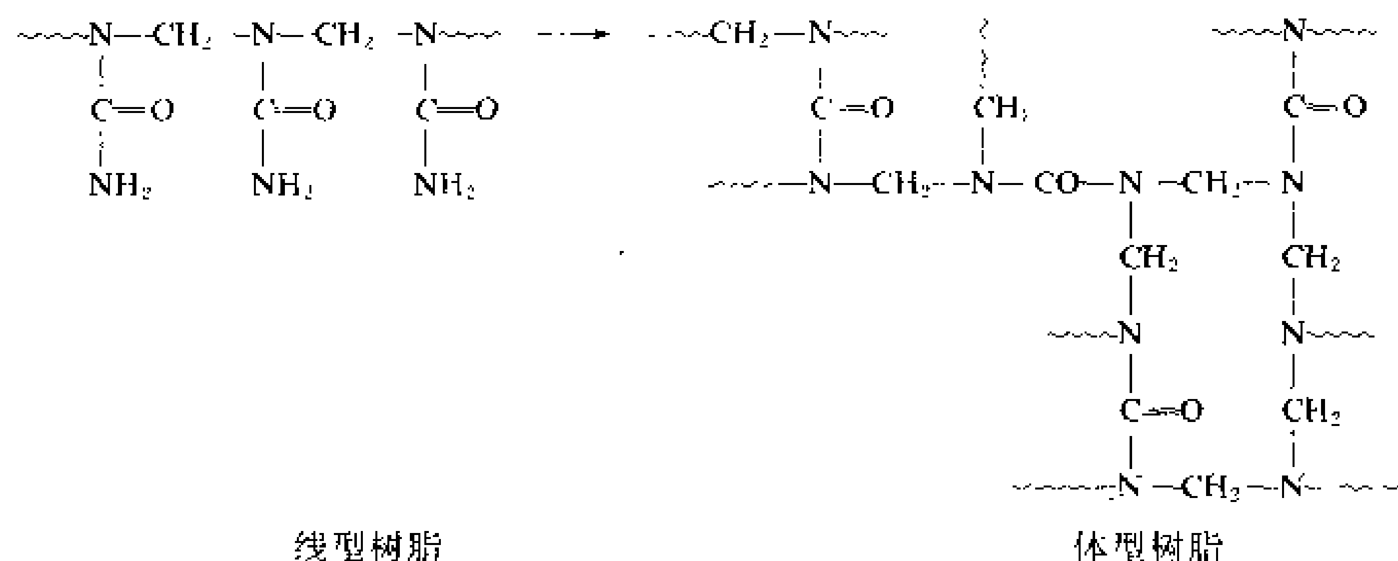
七、与甲醛作用

脲与甲醛（40%水溶液）在氢氧化铵等碱性催化剂作用下，缩聚成高分子化合物。称为脲醛树脂。





再进一步缩合：



脲醛树脂主要用来胶合木材、处理纸张及织物等。

9-4 氨基酸

氨基酸分子内既含有羧基，又含有氨基。许多氨基酸是自然界大量存在的，且为生命起源和生命活动有关的蛋白质的基本组成单位，是人体必不可少的物质之一。有些氨基酸还可作两性表面活性剂。

和羟基酸类似，氨基酸也可根据分子内氨基和羧基的相对位置而分为 α-，β-，γ-…等氨基酸。其中以 α-氨基酸最重要，可从蛋白质水解而来。氨基酸分子中所含氨基和羧基的数目可以相同，也可以不同。氨基和羧基数目相等的氨基酸近乎中性，称为中性氨基酸。氨基多于羧基时，呈现碱性，称为碱性氨基酸。羧基多于氨基时，呈酸性，称为酸性氨基酸。

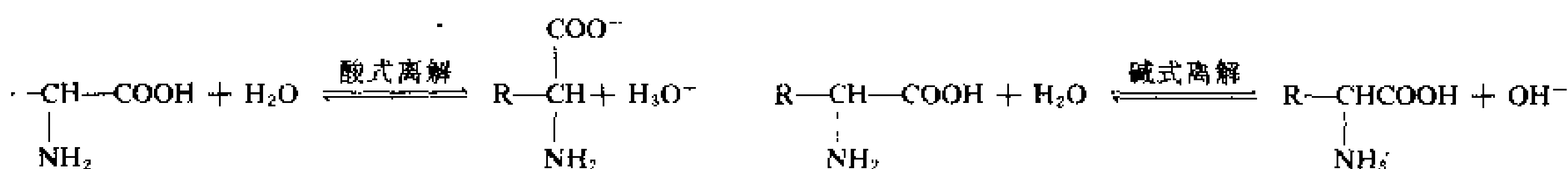
天然氨基酸′用俗名。也可将氨基作为取代基而按系统命名法进行命名(见表9—2)。

氨基酸为白色晶体，熔点较高，且在接近熔点时进行分解。氨基酸易溶于水，不溶于乙醚、苯等有机溶剂。

氨基酸分子既然同时含有氨基和羧基，必然反映出这些官能团的一般反应，以及二者之间相互影响所显示出来的一些特性。

一、两性离子和等电点

氨基显碱性，羧基显酸性，所以氨基酸是两性化合物，在水溶液中可以有如下两种离解方式：



氨基酸分子中的氨基和羧基的离解程度是不相同的，即使是中性氨基酸的水溶液一般也是显弱酸性。要想使两种离解程度相等就必须加入酸或碱来调节。例如，在中性氨基酸溶液中加入酸，则酸式离解受抑制，而碱式离解得以加强。反之，若加入碱，则碱式离解受抑制，酸式离解得

表 9-2 常用的 α-氨基酸

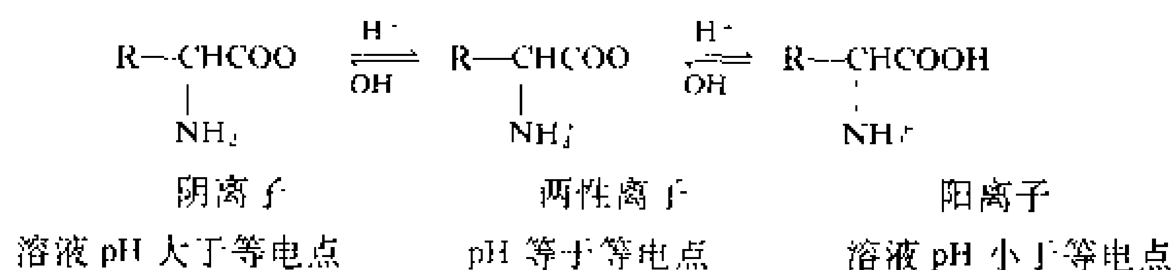
俗名	系统命名	结构式	等电点
		酸性氨基酸	
天门冬氨酸	2-氨基丁二酸	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	2.77
谷氨酸	2-氨基戊二酸	$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	3.22
		中性氨基酸	
甘氨酸	氨基乙酸	$CH_2(NH_2)COOH$	5.97
丙氨酸	α-氨基丙酸	$CH_3CH(NH_2)COOH$	6.00
丝氨酸	2-氨基-3-羟基丙酸	$CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$	5.68
半胱氨酸	2-氨基-3-巯基丙酸	$CH_2(SH)CH(NH_2)COOH$	5.05
胱氨酸	双-3-硫代-2-氨基丙酸	$S-CH_2CH(NH_2)COOH$ $\vert$ $S-CH_2CH(NH_2)COOH$	4.8
苏氨酸	2-氨基-3-羟基丁酸	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	6.53
缬氨酸	2-氨基-3-甲基丁酸	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	5.96
蛋氨酸	2-氨基-4-甲硫基丁酸	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	5.74
亮氨酸	2-氨基-4-甲基戊酸	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	6.02
异亮氨酸	2-氨基-3-甲基戊酸	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	5.98
苯丙氨酸	2-氨基-3-苯基丙酸	⌬—$CH_2CH(NH_2)COOH$	5.48
酪氨酸	2-氨基-3-(对苯羟基)丙酸	HO—⌬—$CH_2CH(NH_2)COOH$	5.68
脯氨酸	吡咯啶-2-甲酸	(吡咯啶环, N—H)—COOH	6.30
色氨酸	2-氨基-3-(β-吲哚)丙酸	(吲哚环, N—H)—$CH_2CH(NH_2)COOH$	5.89
		碱性氨基酸	
精氨酸	2-氨基-5-胍基戊酸	$H_2N-C-NHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ $\Vert$ NH	10.97
赖氨酸	2,6-二氨基己酸	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	9.74
组氨酸	2-氨基-3-(5'-咪唑)丙酸	(咪唑环, N, N—H)—$CH_2CH(NH_2)COOH$	7.59

到加强。当加入酸或碱，氨基酸的两种离解程度刚好相等时，溶液的 pH 值叫做该氨基酸的等电点。不同的氨基酸有其特定的等电点(见表 9-2)。

实际上，氨基酸分子内的氨基和羧基也可相互成盐，存在着下列平衡：



这种在分子内形成的盐叫做内盐。现在，我们可从内盐的角度来考虑氨基酸受 pH 影响的变化关系。

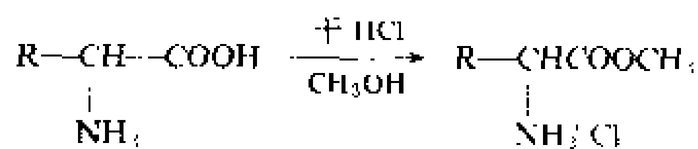


在等电点时，氨基酸的溶解度最小，所以可用调节等电点的方法，把某些氨基酸从几种氨基酸盐的混合物中分离出来。

二、羧基和氨基的反应

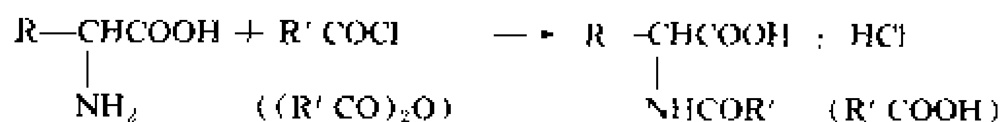
1. 羧基的酯化反应

将氨基酸的悬浮液与甲醇在干燥氯化氢的存在下进行反应，生成氨基酸甲酯盐酸盐：



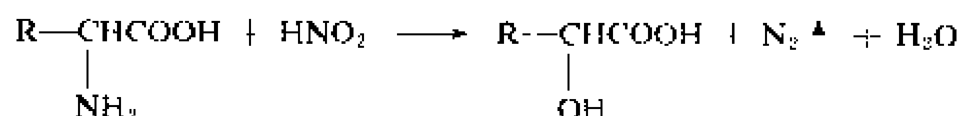
2. 氨基的酰基化反应

氨基酸可与酰氯或酸酐作用，生成酰胺。



3. 与亚硝酸反应

氨基酸的氨基与亚硝酸作用放出氮气，得到羟基酸：

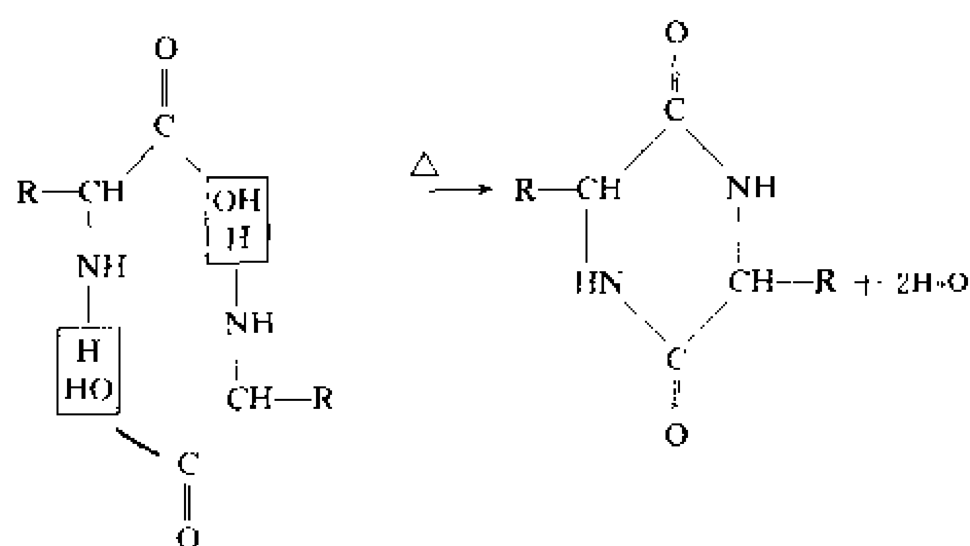


反应是定量完成的，测定放出的氮气的体积，便可计算出氨基酸分子中氨基的含量。

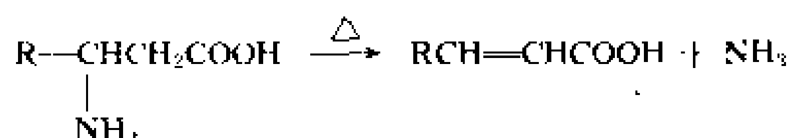
三、氨基酸受热后的反应

和羟基酸相似，氨基酸受热后，随着分子中氨基和羧基的相对位置不同而发生不同的分解反应。

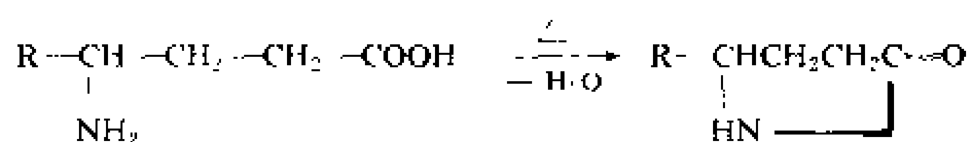
α-氨基酸受热时，两分子之间共同失去两分子水，生成环状的交酰胺。

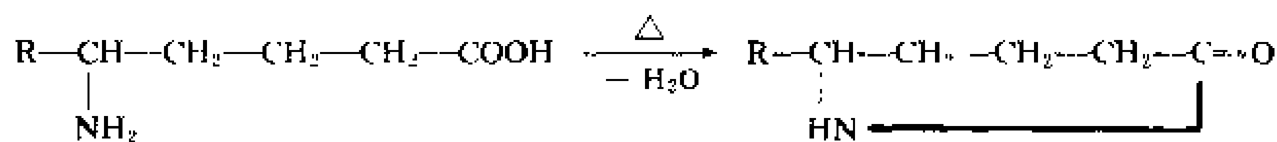


β-氨基酸受热时，失去一分子氨而形成 α、β-不饱和酸：



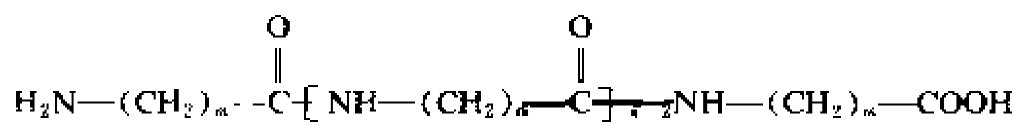
γ-或 δ-氨基酸受热至溶时，则分子内失水而生成五员或六员环的内酰胺。





当氨基与羧基离得更远时，受热后多个分子间的氨基和羧基失水而成聚酰胺。

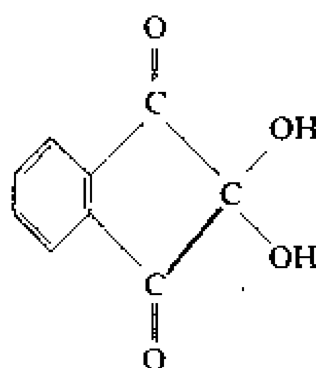




这是制备聚酰胺类高聚物的基本反应。

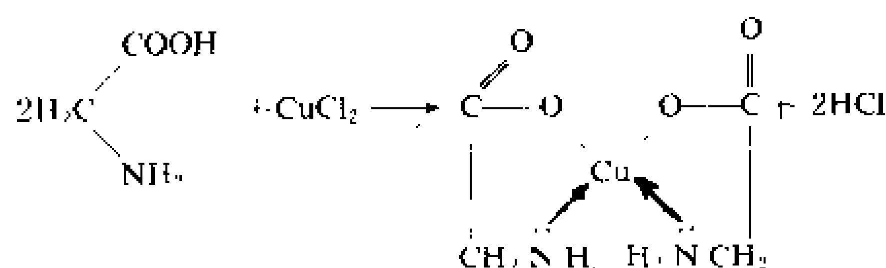
四、显色反应

1. 茚三酮反应

α-氨基酸在碱溶液中用茚三酮(通常为水合物 )处理时，呈现蓝、紫或红紫色。生成的颜色随氨基酸的不同而不同，这是鉴别 α-氨基酸的灵敏方法之一。

2. 与铜离子的反应

氨基酸可藉其羧基与铜离子成盐，氨基氮原子上的孤电子对可与铜离子形成配价键，从而，形成比较稳定的深蓝色针状螯合物。例如：

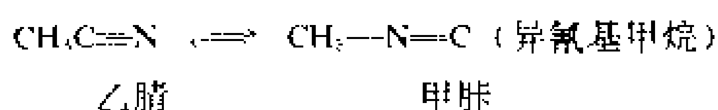


可用来分离或鉴定氨基酸。

9-5 腈、异氰酸酯

一、腈

腈可看作是 HCN 分子中氢原子被烃基取代而成的化合物。通式为 RCN 或 ArCN。异腈(胩)RNC 为腈的同分异构体，例如：



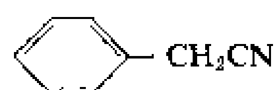
腈的命名是根据腈分子中含碳原子数目而称"某腈"或以烃作母体，氰基作取代基而称氰基某烃。例如：



丙腈或氰基乙烷



丙烯腈或氰基乙烯



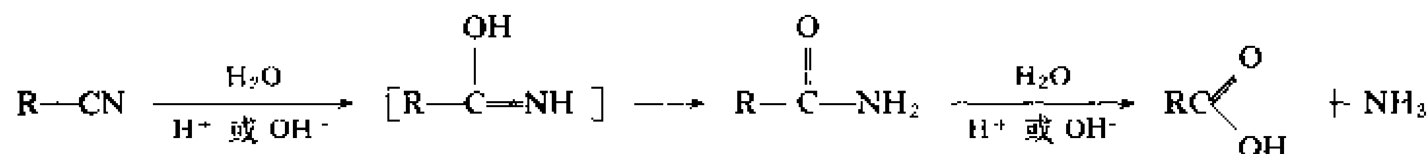
苄腈或苯乙腈

低级腈为无色液体，高级腈为结晶固体，纯品几无臭味，毒性比异腈小。但腈中通常含少量异腈，异腈有恶臭而毒性也较大。腈分子的极性较大，分子间的吸力也较大，所以沸点较分子量相近的烃、醚、醛、酮和胺等都要高。低级腈易溶于水，并能溶解许多盐类，所以腈类为一种优良溶剂。

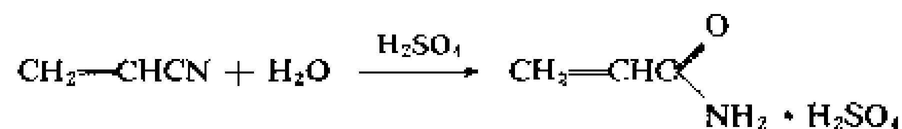
腈分子中的氰基为由碳原子与电负性较大的氮原子通过三键结合的(—C≡N)，其中 C 和 N 都呈 *sp* 杂化。与羰基相似，氰基也是一个不饱和的极性基团，R′—C≡N 能发生加成反应。

1. 水解

在酸或碱的存在下，腈水解成羧酸，所以此反应为制备羧酸的方法之一。

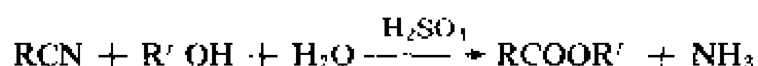


如果控制反应条件，可使腈的水解停留在酰胺这一步，叫做腈的部分水解。如在浓硫酸中并限制水量，或者将腈与冷盐酸一起振荡，都可得到酰胺。例如丙烯腈控制水解可得到丙烯酰胺：



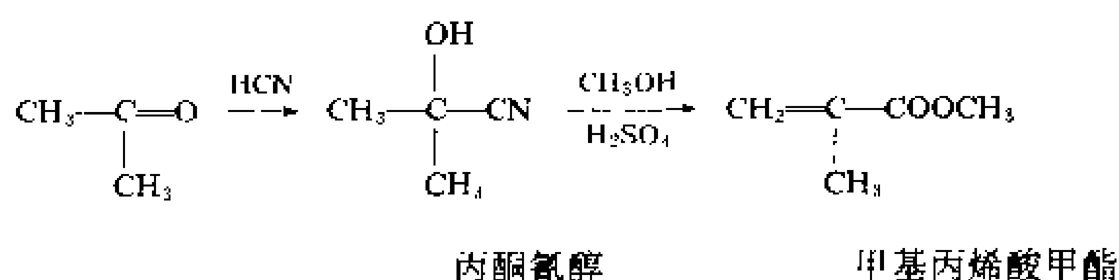
2. 醇解

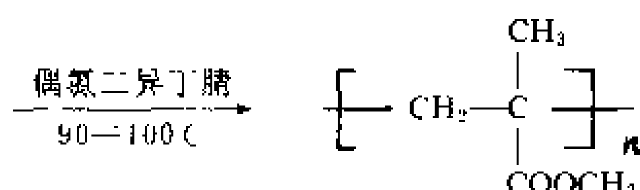
腈的醇溶液和浓硫酸或盐酸一起加热，则醇解生成酯。



有机玻璃的单体甲基丙烯酸甲酯就是由羟基腈用甲醇和浓硫酸处理，同时发生脱水和氰基的

醇解而制得的：





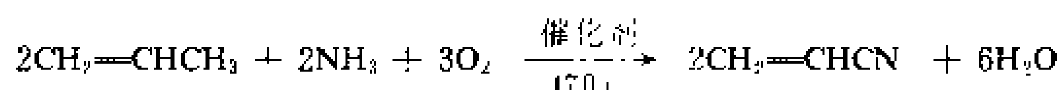
聚甲基丙烯酸甲酯（俗名有机玻璃）

3. 加氢

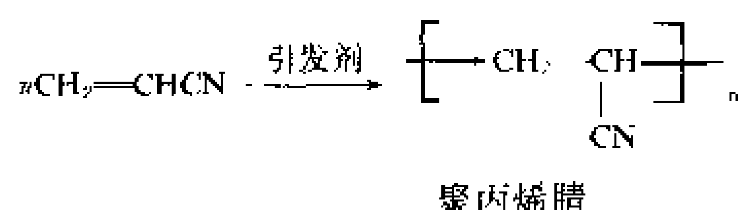
腈催化加氢得伯胺，为制备伯胺的方法之一。$RCN \xrightarrow{[H]} RCH_2NH_2$

丙烯腈为无色液体，沸点 78℃，是合成某些高分子化合物如腈伦、丁腈橡胶等的单体，又是重要的化工原料。丙烯腈部分水解得到丙烯酰胺，丙烯酰胺的聚合物——聚丙烯酰胺是一种性质较好的泥浆处理剂，目前使用量很大。

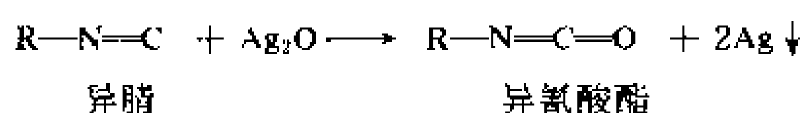
现在工业上生产丙烯腈，主要是将丙烯、空气、氨和水蒸气（作稀释剂）按一定比例在装有以硅胶为载体的磷、铋、钸几种元素的氧化物作催化剂的反应器中，在约 470℃进行反应。



丙烯腈在水溶液中通过自由基聚合作用，生成线型高分子化合物——聚丙烯腈：

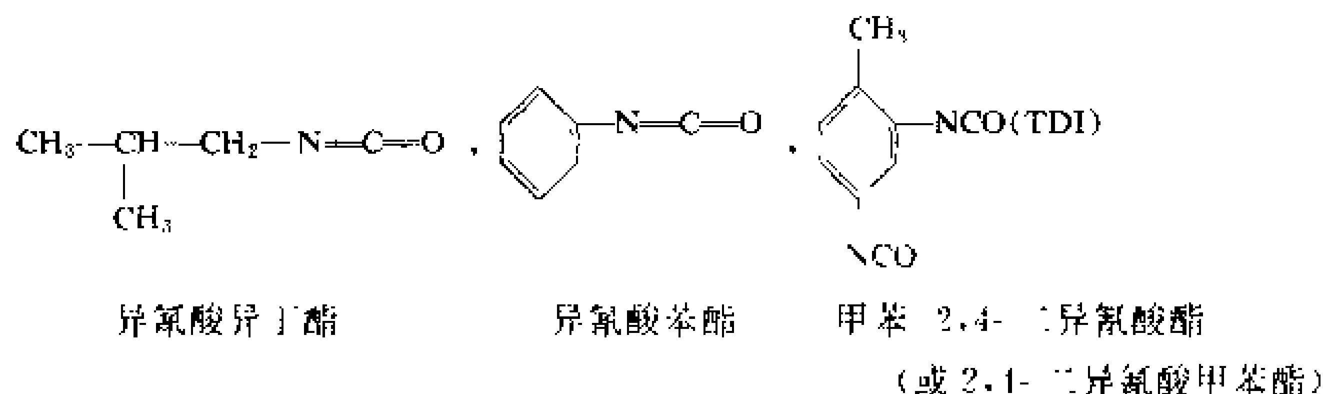


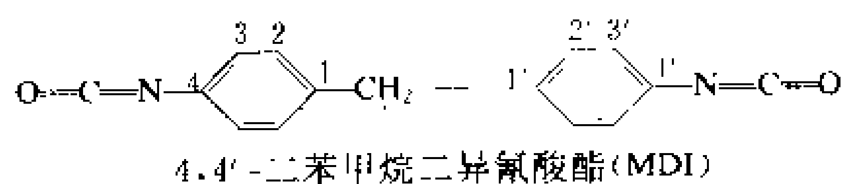
4. 异腈氧化产生异氰酸酯：



二、异氰酸酯

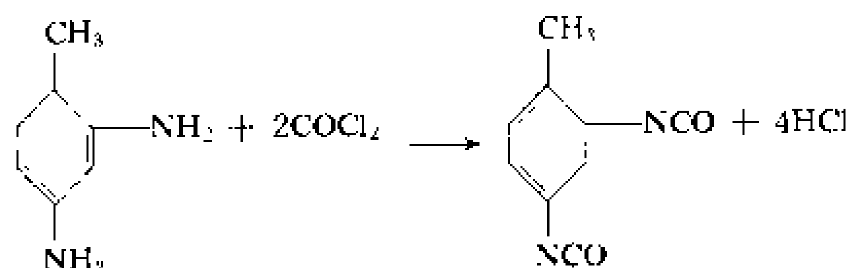
异氰酸酯的结构可表示为 R—N═C═O 或 RNCO，其命名法与羧酸酯相似，即根据烃基的名称而称为异氰酸某酯。例如：





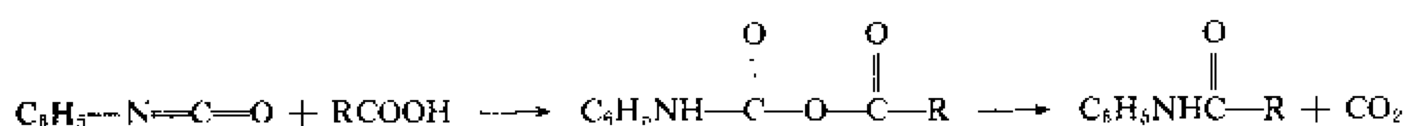
4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)

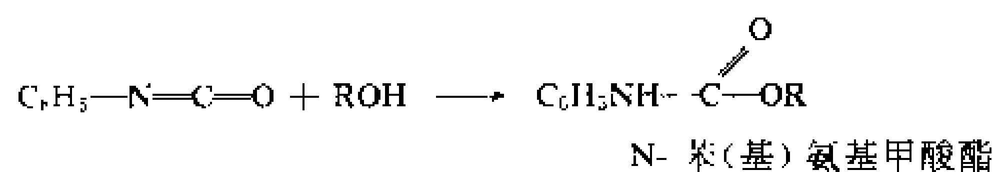
异氰酸酯一般用伯胺与光气反应来制备。例如：



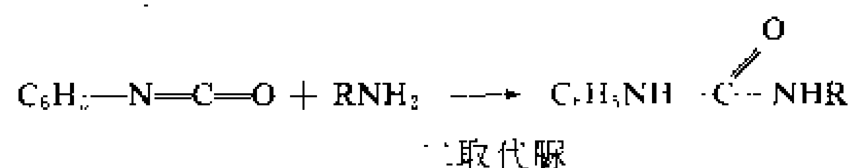
异氰酸酯为难闻的催泪性液体，分子中有 —N=C=O 结构，化学性质很活泼，可与含活泼氢的化合物反应。例如：







N-苯(基)氨基甲酸酯

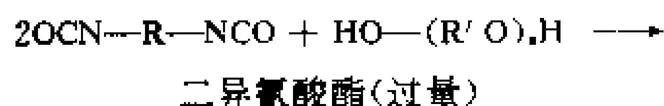


二取代脲

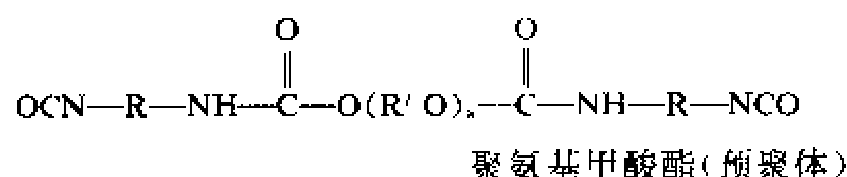
由异氰酸酯生成的N-苯(基)氨基甲酸酯和二取代脲都为结晶固体，且熔点一定，有机分析中常用来鉴定醇、酚和胺。

二异氰酸酯与二元醇作用可聚合成聚氨基甲酸酯类高聚物，简称聚氨酯类树脂。

例如，在地质勘探、水电施工、铁道建筑、矿山开采等工程中，用来护壁、堵漏、止水、防渗、加固等的灌浆材料之一的“氰凝”就是以聚氨基甲酸酯(预聚体)为主要原料，再掺入一些诸如催化剂、溶剂、增塑剂等添加剂组合而成的化学浆液。所用的预聚体就是将过量的多异氰酸酯与两端都带有羟基的聚醚一类端羟基化合物在一定条件下相互作用而成。可用反应式表示如下：



二异氰酸酯(过量)



聚氨基甲酸酯(预聚体)

在此情况下生成的聚氨基甲酸酯的分子量低，为低粘度液体，分子链的两端含有活泼的异氰酸基团(—N=C=O)。灌入裂缝时，与水发生作用，先生成氨基(同时放出 CO_2)，再与另一分子的异氰酸酯作用，使分子链增长。也可进一步通过 —N=C=O 与 $\underset{\mathrm{H}}{\underset{|}{\mathrm{N}}}\text{—}\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}\text{—O}$ 发生反应：

$$\cdots\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—O—} + \cdots\text{—N=C=O} \longrightarrow \cdots\text{—}\underset{\underset{\underset{\text{—NH}}{|}}{\text{C=O}}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—O—}$$

最后生成不溶于水的凝胶，故能起到堵漏和护壁的作用。

聚酯型超高分子量原油破乳剂就可用聚氧烯烃二醇[如 $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$，由环氧乙烷和环氧丙烷聚合而成]和甲苯-2,4-二异氰酸酯作用而制得：

$$p\ \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})(\text{CH}_3) + (p+1)HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$$

$$\longrightarrow HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n\!\left[\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—NH—C}_6\text{H}_3\text{—NH}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—O—}(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n\right]_pH$$

泡沫塑料也是一种聚氨酯，其制法是制备聚氨基甲酸酯时，加入少量水于二元醇中，则有少量异氰酸酯与水作用，生成 CO_2 和二胺：

$$OCN—R—NCO + 2H_2O \longrightarrow H_2N—R—NH_2 + 2CO_2$$

产品固化时，生成的 CO_2 以小泡的形式留在产品中，产品因而成海绵状。

9-6 吡　　啶

吡啶（六元环，含N）又称氮苯，它存在于煤焦油和骨油中，吡啶的衍生物广泛存在于自然界。例如，从动植物得到的，有强烈生理作用的生物碱，不少都具有吡啶环结构。吡啶是重要的有机合成原料，可用来合成阳离子表面活性剂。

吡啶的分子结构与苯相似，可以看作苯环的一个 —CH═ 单位为 —N═ 置换而成。碳原子和氮原子都认为是 sp^2 杂化状态（图 9-2）。吡啶的碳原子和氮原子，通过 sp^2 杂化轨道两两重叠，形成四个 sp^2—sp^2 C—C σ 键和两个 sp^2—sp^2 C—N σ 键，共同组合成一个六员环，两个 sp^2 杂化轨道间的夹角为 120°。每个碳原子又都以 sp^2—s σ 键与氢原子相连，氮原子的第三个 sp^2 杂化轨道为一个孤电子对占据着。碳原子和氮原子未杂化的 p 轨道都垂直于环平面，相邻两个原子的 p 轨道从侧面重叠，形成封闭的共轭体系（图 9-3）。

吡啶的结构式也可表示为（六元环内画圆圈，含N）。

吡啶的性质：

一、碱性

吡啶具有弱碱性（$pK_b=8.8$），与N,N-二甲基苯胺（$pK_b=8.93$）差不多，比苯胺（$pK_b=9.30$）强，但比脂肪族胺如 CH_3NH_2（$pK_b=3.36$）及 NH_3（$pK_b=4.75$）弱得多。从结构上看，吡啶

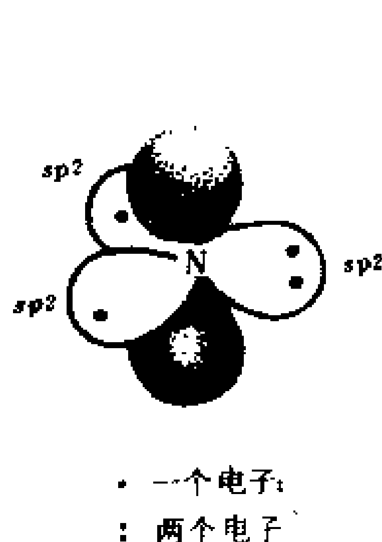


图 9-2 N原子杂化轨道

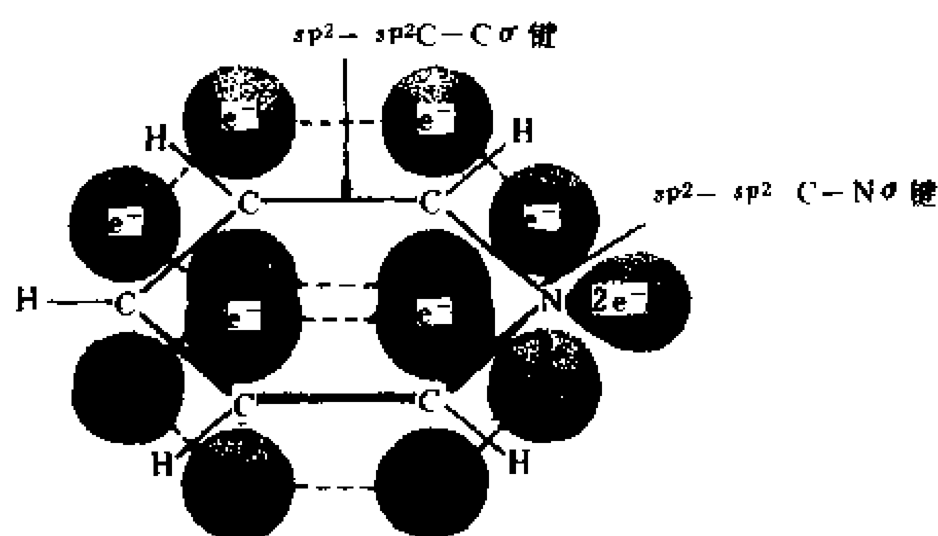
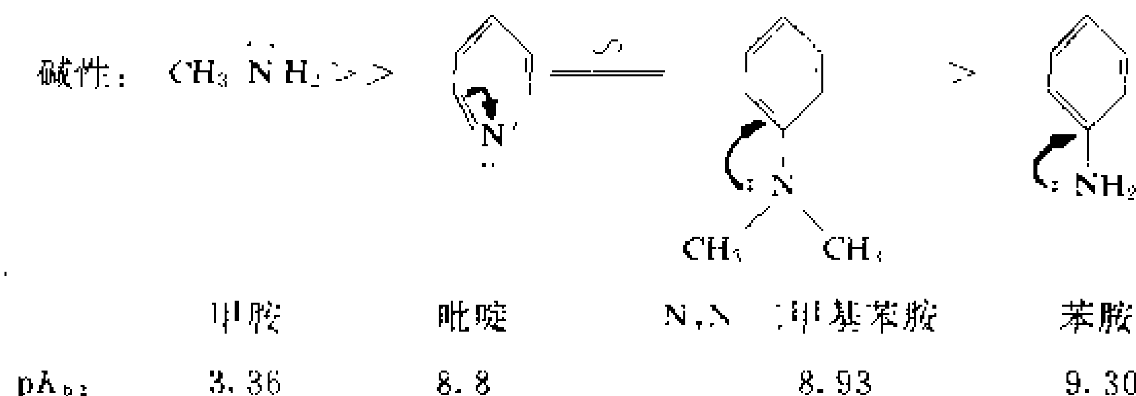
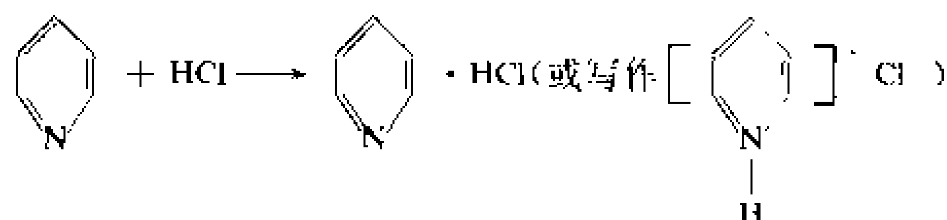


图 9-3 吡啶的分子结构

N原子上的孤风子对不属于芳香六电子体系的组成部分，由于N的电负性较大，反而吸引环内电子，使N的电子云密度更加增高。而芳胺N原子的孤电子对与环成 p-π 共轭，电子云密度有所降低。据此，吡啶的碱性似应比苯胺强得多，或至少不应比脂肪胺弱那么多。例如：

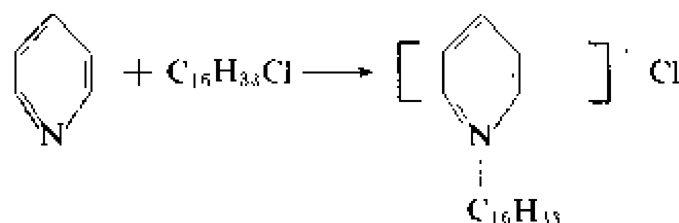


但事实并非如此。这种情况可以用N原子上孤电子对所在轨道呈不同杂化状态来说明。脂肪胺中的孤电子对为 sp^3 杂化轨道，吡啶分子中 —N̈— 的孤电子对为 sp^2 杂化，但这两种轨道的 s 成分从 sp^3 到 sp^2 而加大。由于 s 电子比 p 电子离核更近，被核束缚得较紧，结果降低了与质子结合的能力。所以吡啶的碱性比脂肪胺弱得多。虽然如此，吡啶仍能与酸结合成盐：



二、与卤代烷作用

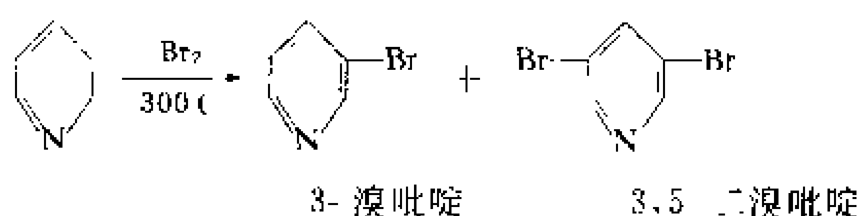
吡啶与叔胺相似，能与卤代烷反应生成季铵盐。例如：



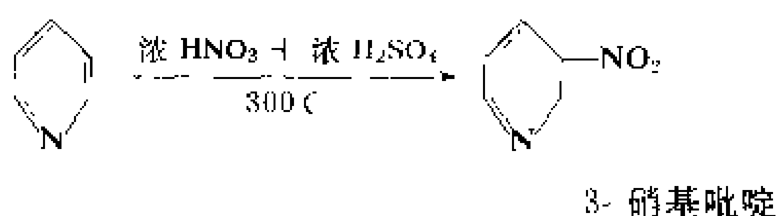
吡啶与高级卤代烷反应所形成的产品可作泥浆处理剂中的阳离子表面活性剂，例如氯化十二烷基吡啶[$C_{12}H_{25}$—N⟨吡啶环⟩]$^+Cl^-$，能交换粘土表面的阳离子，而吸附于粘土和砂岩颗粒表面，使之亲油化。用来打开油层，可提高渗透率。实验表明，用它处理钠墩土的吸水量约从70%降低到65%。

三、取代反应

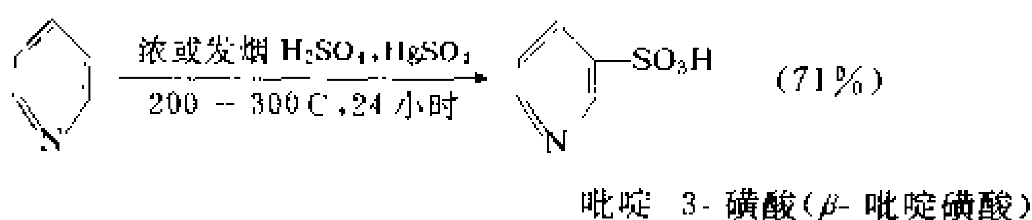
由于氮原子吸电子的结果，吡啶环的电子云密度已经比苯低，在酸性条件下发生亲电取代反应时，氮原子的孤电子对与氢离子结合成盐后，氮原子带上正电荷，吸电子能力更加增强，环的电子云密度进一步降低，所以吡啶的亲电取代反应比苯困难得多。它和硝基苯相似，只有在较剧烈的条件下才能发生硝化、磺化和卤代等反应，不发生付-克反应。取代基进入 β-位。



3-溴吡啶　　3,5-二溴吡啶

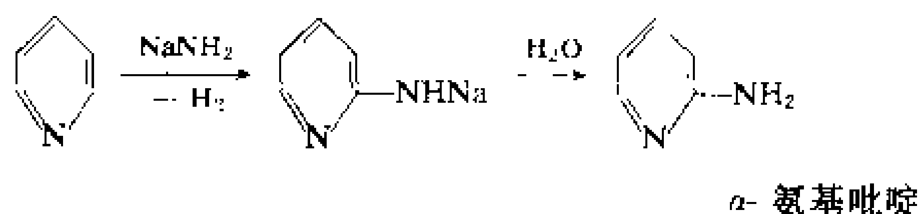


3-硝基吡啶



吡啶-3-磺酸（β-吡啶磺酸）

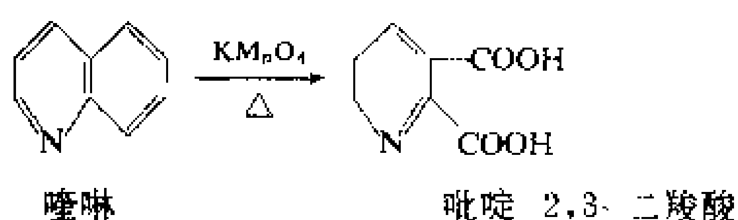
同样由于吡啶环电子云密度较低的缘故，吡啶可以发生亲核取代反应。例如，吡啶与氨基钠作用生成 α-氨基吡啶：



α-氨基吡啶

四、抗氧化性

吡啶对氧化作用相当稳定。例如，以高锰酸钾氧化喹啉，得到的是吡啶-2,3-二羧酸，而不是邻苯二甲酸。

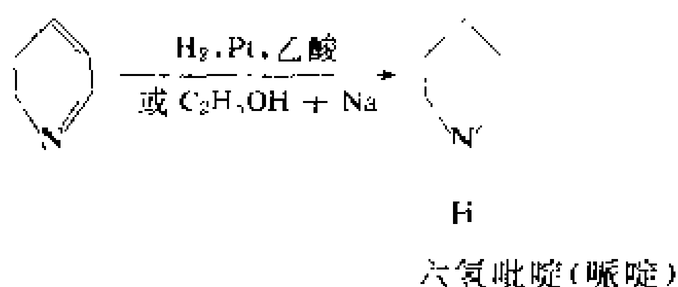


喹啉　　吡啶-2,3-二羧酸

由此可见吡啶环比苯环稳定。

五、还原

吡啶环对还原剂比苯活泼。一般在室温常压下即可顺利进行催化加氢，或用乙醇和钠还原，生成六氢吡啶（又称哌啶）。



六氢吡啶（哌啶）

△9-7 表面活性剂及其在钻井泥浆中的应用

我们知道，肥皂、洗衣粉能够洗掉衣物上的油污；油酸能使陶瓷和水泥工业的物料粉碎效率提高；用松香酸钠水溶液作钻井用的冲洗液可增快转速。很明显，肥皂、洗涤剂、油酸以及松香酸钠等物质在这些操作过程中起了特殊作用，我们称它们为表面活性物质，亦称表面活性剂。其共同特点是用量少，效力高。

表面活性剂的用途极其广泛。由于它用少量就可起到洗涤、润湿、乳化、发泡、消泡、增溶、润滑等多种高效力的作用，目前已广泛应用于基建、石油、钻探、纺织、农药、医药、采矿、食品、民用洗涤等各个领域。

一、表面活性剂及其基本性质

1. 表面活性剂

实验结果指出，纯液体的表面张力* 会因他种物质的加入而起变化。若某种物质能降低某溶剂的表面张力，则称该溶质为该溶剂的表面活性剂。即凡能使液体表面张力(或二相间界面张力)显著降低的物质都称为表面活性剂。例如R为C_{2-8}烷基的$ROSO_3Na$，$RC_6H_4SO_3Na$，RCOONa等，使用极少量就可使水的表面张力从7.225×10^{-4}N/cm(20℃)降至$2.5-3.0\times10^{-4}$N/cm，所以它们都是常用的表面活性剂。

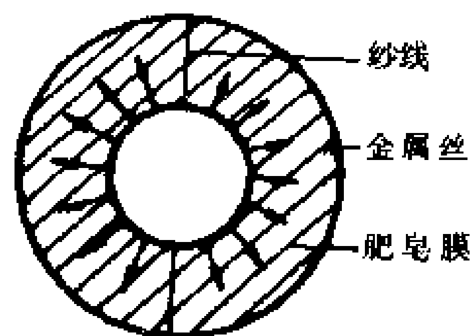


图9-4 表面张力的作用

2. 表面活性剂的基本性质

(1) 分子结构的不对称性　　表面活性剂分子由具亲水性的极性基团和具疏水性的非极性基团两部分组成。如RCOONa，RSO_3Na，$ROSO_3Na$，$R-N^+(CH_3)_3Br^-$，$R-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$，$R-O-(CH_2CH_2O)_6H$等活性剂分子的极性基是多种多样的，有的能电离，有的具极性而不能电离，但都能受极性水分子吸引，故称亲水基。非极性基团一般为$C_{8\sim18}$烃基(包括直链，支链，环烃以及带芳环的烃基)。它与水分子结构相距甚远，对水的吸力极小，与油分子结构相近，倾向于伸向水面或伸入油(或其它非极性溶剂)相中，故称亲油基，亦称憎水基或疏水基。具有这种结构的分子称为两亲分子(amphililic molecule)，可简单表示如图9-5。

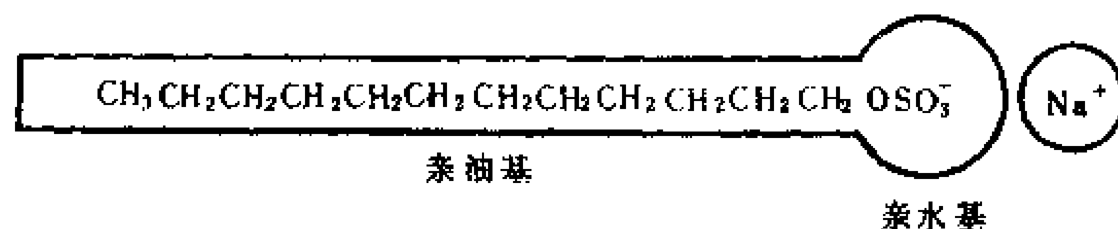


图9-5 表面活性剂分子示意图

正是由于表面活性剂分子结构的两亲性，使它们很容易集中在两相的界面上而显示出表

* 表面张力是使液体表面尽量缩小的一种力，也可认为是作用于液体分子间的一种内聚力，它沿着液面均匀而垂直地作用于单位长度的表面边沿，指向液体的内部。如图9-4中箭头所示。

面活性。事实上，表面活性剂的表面活性强弱也取决于分子中两种基团的强弱对比。分子中的非极性成分大，容易集中在水面上，表面活性也强。

(2) 胶束和临界胶束浓度　表面活性剂在低浓度时处于单分子或离子分散状态，浓度较高时，由于它们的两亲性质，亲水基与水分子相互吸引，疏水基与水分子相互排斥(图 9-6a)。为了减小疏水基与水分子的排斥作用，以达到稳定状态，活性剂分子在不停的运动过程中，一部分聚在水的表面，形成亲水基留在水中，疏水基伸向空气(或油)中的定向排列(图 9-6b)；另一部分则采取疏水基相互接近形式而靠在一起，形成胶束(Micelle)(图 9-6c)。所谓胶束，乃分子或离子集合体，其大小和胶体粒子相当，直径介于 1—100nm 之间。其形状可以是棒状、球状或层状(图 9-7)。形成胶束的活性剂分子的疏水基包在胶束内部，几乎不与水分子相接触，亲水基朝外，与水分子相互吸引。这样的胶束可看作是由亲水基组成的聚合体，与水分子几乎无相斥作用，从而使活性剂稳定地溶于水中。

与活性剂分子相反，胶束不具活性，所以胶束的形成会使活性剂溶液的许多物理性质发生显著变化。活性剂开始形成胶束的浓度称为临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration，简称 CMC)，临界胶束浓度相当于活性剂分子分散浓度的最大值。它可看作表面活性剂活性的一种量度，CMC 值越小的表面活性剂的表面活性也越高。

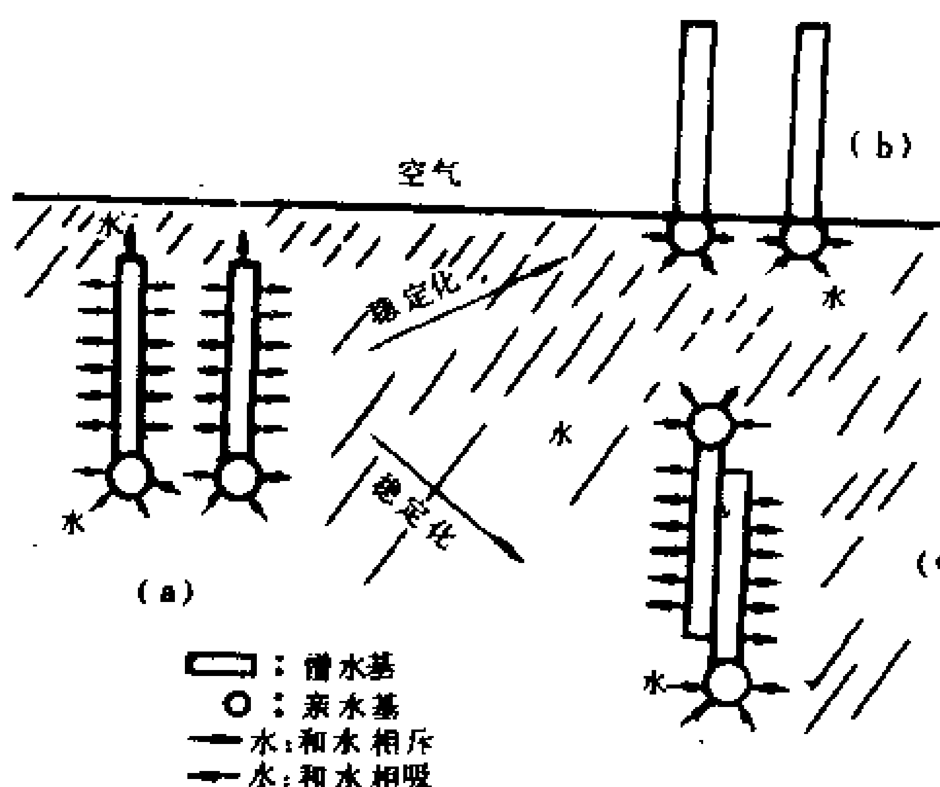


图 9-6　表面活性剂分子在水中的稳定化

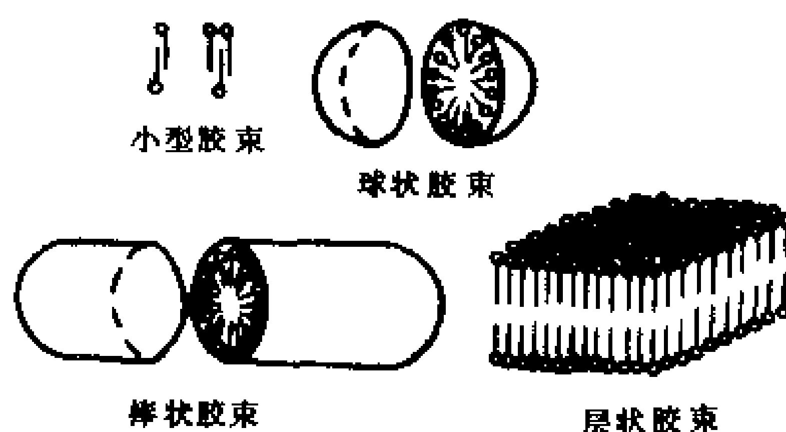


图 9-7　各种胶束的形状

临界胶束浓度可用多种不同方法进行测定，采用的方法不同，测得的 CMC 值也有差别，因此，CMC 应该是一个浓度范围：一般离子型活性剂在 10^{-4}～10^{-2}mol/l范围内，非离子活性剂在 10^{-4}mol/l以下。

(3) 降低表面张力　因为任何体系都有使其自身能量降到最低的趋势。当溶质是表面活性剂(能降低表面自由能的物质)时，溶质浓集在表面层，可使表面自由能得到降低。所以此类物质有向表面层浓集的趋势。这种自动浓集造成活性剂在表层的浓度大于内部的浓度，这个浓度差又会引起扩散作用(溶质自动趋向于均匀分布)，当浓集速度等于扩散速度时，就建立起一个平衡状态，此时溶质(表面活性剂)在表面层的浓度一定比溶液内部的大，水的表面张力得以降低。

表面活性剂降低水的表面张力时，并不是浓度越大，表面张力降低得越多，而是低浓度时降低得很快，到一定浓度后，表面张力就不再改变，这可用图 9-8 和 9-9 来说明。

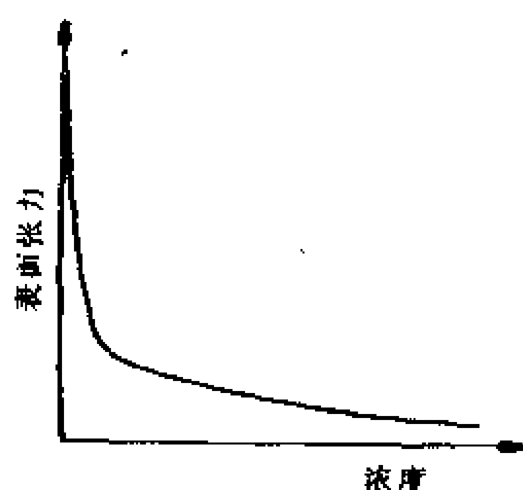


图 9-8　表面张力与活性剂浓度的关系

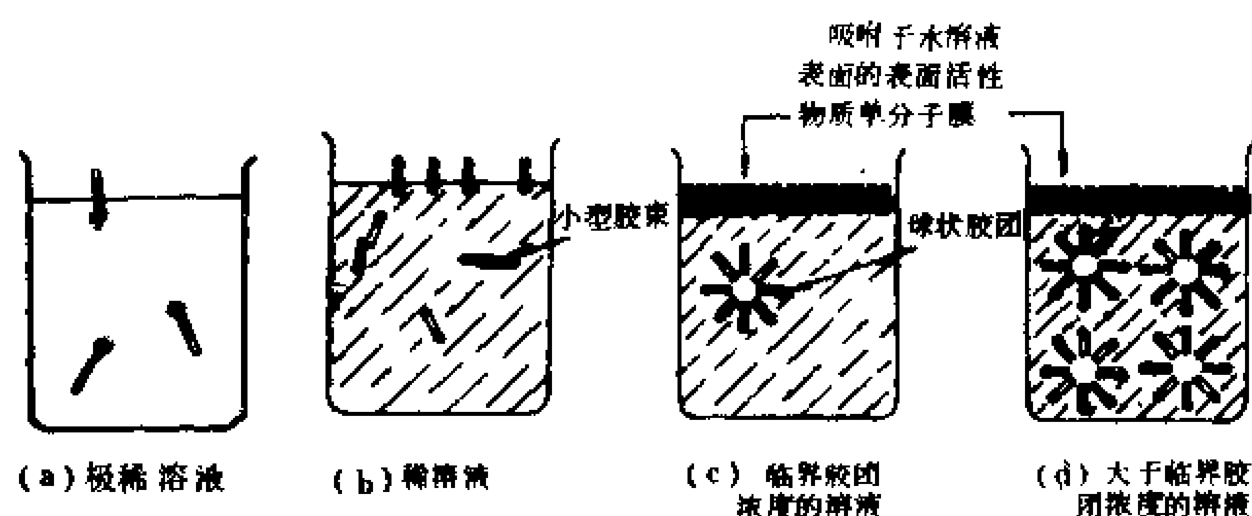


图 9-9　表面活性剂的浓度与它在溶液中状况示意图

图 9-9 中(a)表示在纯水中加入极少量的表面活性剂，形成极稀溶液时，界面上只有极少数活性剂分子存在，空气和水的接触面几乎未受影响，水的表面张力下降极微。(b)表示稀溶液，活性剂浓度稍有增大，所增加的活性剂分子，一部分很快聚集在水面，使空气和水的接触面减小，水的表面张力也按比例下降；另一部分则自相接触，形成简单的胶束，这相当于图 9-8 中表面张力急剧下降部分。(c)表示活性剂浓度达到临界胶束浓度时，活性剂在水表面形成了单子分膜，把空气与水面隔绝，水的表面张力降到最低点。液相内部表面活性剂分子聚集而成较复杂的胶束，这相当于图 9-8 中曲线转折处。(d)表示活性剂超过临界浓度时，由于水面已被活性剂分子完全占据，新加入的活性剂分子不能再聚集在水面上，只能增加胶束数量。表面张力也不再下降，这相当于图 9-8 中曲线的水平部分。

(4) 亲水疏水平衡值 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)　表面活性剂的种类繁多，用途非常广泛，如何挑选最佳活性剂的问题就显得特别突出。解决这一矛盾目前尚缺乏理论指导，一般认为，格里芬(Griffin)于 1945 年所提出的 HLB 法比较成功。他最初提出用一个比较粗略的符号来表示，后来改用数值表示。亲水性最强的表面活性剂的 HLB 值为 40，亲水性最弱的 HLB 值为 1。一般表面活性剂的 HLB 值大多在 1 至 20 之间(只有个别达 40)。关于活性剂的 HLB 值与性质和应用范围的关系可分别参见表 9－3 和表 9－4。

表 9－3　活性剂的 HLB 值与性质的关系

HLB	入水后的状态	HLB	入水后的状态
1—4	不分散	8—10	形成稳定乳状液
3—6	分散性很差	10—13	形成半透明分散液
6—8	剧烈搅拌后才能形成不稳定乳状分散	>13	形成透明液

表 9—4　活性剂的 HLB 值与应用范围的关系

HLB	应用范围	HLB	应用范围
1—3	消泡剂	12—15	润湿剂
3—6	水/油乳化剂	13—15	洗涤剂
8—18	油/水乳化剂	15—18	增溶剂

一些阴离子和非离子表面活性剂还可采用官能团 HLB 法来计算：

把活性剂分子结构分解为一些基团，每个基团对 HLB 值都有一定的贡献。表 9—5 就是从一些有一定 HLB 值的表面活性剂所得到的一些基团的 HLB 值。利用下式即可算得一般活性剂的 HLB 值。

$$HLB=7+\Sigma(\text{各个基团的 HLB 值})$$

例 1.　十二烷基磺酸钠 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 的 HLB 值为：

$$HLB=7+11.1-12\times0.475=12.4$$

例 2.　油酸 $C_{17}H_{33}COOH$ 的 HLB 值为：

$$HLB=7+2.1-17\times0.475=1$$

表 9—5　一些基团的 HLB 值

亲水基团	HLB 值	疏水基团	HLB 值
$-OSO_3Na$	38.7	$-CH=$	−0.475
$-COOK$	21.1	$-CH_2-$	
$-COONa$	19.1	$-CH_3$	
$-SO_3Na$	11.1	$=CH-$	
$-N<$（叔胺）	9.4		
$-C(=O)O-$（失水山梨糖醇环中）	6.8	衍生的基团：	0.33
$-C(=O)O-$（自由的）	2.4	$-(CH_2CH_2O)-$ $-(CH_2CH_2CH_2O)-$	−0.15
$-COOH$	2.1		
$-OH$（自由的）	1.9		
$-O-$	1.3		
$-OH$（失水山梨糖醇环中）	0.5		

活性剂的溶解性也可从其 HLB 值来估计。HLB 值大者，表示其亲水性较强，亲油性较弱；反之，HLB 值小者，表示其亲油性较强，而亲水性较弱。即：

HLB 值>7 时，亲水性比亲油性强；

HLB 值=7 时，亲水性与亲油性差不多；

HLB 值<7 时，亲油性比亲水性强。

HLB 值与溶解性的关系可用壬基酚和环氧乙烷的加成物(NP 型活性剂)为例来说明(表 9—6)。

表 9—6 NP 型活性剂的环氧乙烷(EO)单位数(m)和溶解性

m	HLB 值	浊点*(℃)	溶解性	
			矿物油	水
1	3.3	<0	极易溶解	不溶
4	8.9	<0	易溶解	稍微分散
5	10	<0	可溶	白色乳状分散
7	11.7	5	稍难溶	分散乃至溶解
9	12.9	54	难溶乃至不溶	易溶解

HLB 法的优点在于它有加合性。非离子活性剂之所以能很好地用于如乳化、分散等多种用途，其原因之一就是因为它可以通过调节 HLB 值来取得满意的结果；同时还可以配制一系列具同一 HLB 值的混合表面活性剂，然后通过对每一组混合表面活性剂的性能研究，从而选出性能最好，效率最高的活性剂。

例如，以 40%司盘-20(失水山梨醇单月桂酸酯，HLB=8.6)和 60%吐温-60(聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯，HLB=14.9)混和，可获得有效 HLB 值为 12.3(0.4×8.6+0.6×14.9=12.3)的混合活性剂；也可用 20%司盘 65(失水山梨醇三硬脂酸酯，HLB=2.1)和 80%吐温-6(HLB=14.9)混合制得相同 HLB 值(0.2×2.1+0.8×14.9=12.3)的混合活性剂。同法还可配制一系列 HLB=12.3 的混合活性剂以供选择。

必须指出，虽然用 HLB 法选择活性剂可带来很多方便，但确定 HLB 值的方法还很不严格，所以选用合适的活性剂时，还应参考其它方面的资料。

二、表面活性剂的几种作用原理

1. 润湿作用

润湿是最常见的现象之一。雨水落在棉织品上，棉织品很快被雨水浸湿，然而水滴在石蜡上，对石蜡却几乎无影响。人们把液体在固体表面扩散并使固体表面浸湿的现象称为润湿。润湿程度常用润湿角 θ 来表示，见图 9-10。$\theta=0°$，表示完全润湿；$\theta<90°$，表示润湿较好；$\theta>90°$而小于 180°，表示润湿不好；$\theta=180°$，表示完全不润湿，润湿角可以测定出来。

油的润湿性质和水正好相反。因此，$\theta<90°$，表示固体亲水(疏油)；$\theta>90°$，表示固体亲油(疏水)。

适宜于作润湿剂的活性剂分子的碳原子数为 8~12。碳原子数太大则容易形成胶束，从而

* 浊点就是溶液开始呈现混浊时的温度。



图 9-10 润湿和润湿角的关系

减低表面活性，且水溶性也差；碳原子太少则溶解度过大，吸附量* 减弱，降低界面张力的能力差。其次，碳氢支链和直链相比，前者由于支链可阻碍链与链之间的相互接触，不易聚成胶束，有利于吸附，润湿性也较强。常用的润湿剂有 $ROSO_3Na$ 及 R—⟨苯环⟩—SO_3Na 等。

表面活性剂的润湿作用可使液体渗透到固体表面微裂缝深处，把裂缝扩大，有利于岩石"软化"，从而提高钻速。

以上是以纯水作润湿介质的情况。如果加入表面活性剂，则情况大不相同，甚至出现相反

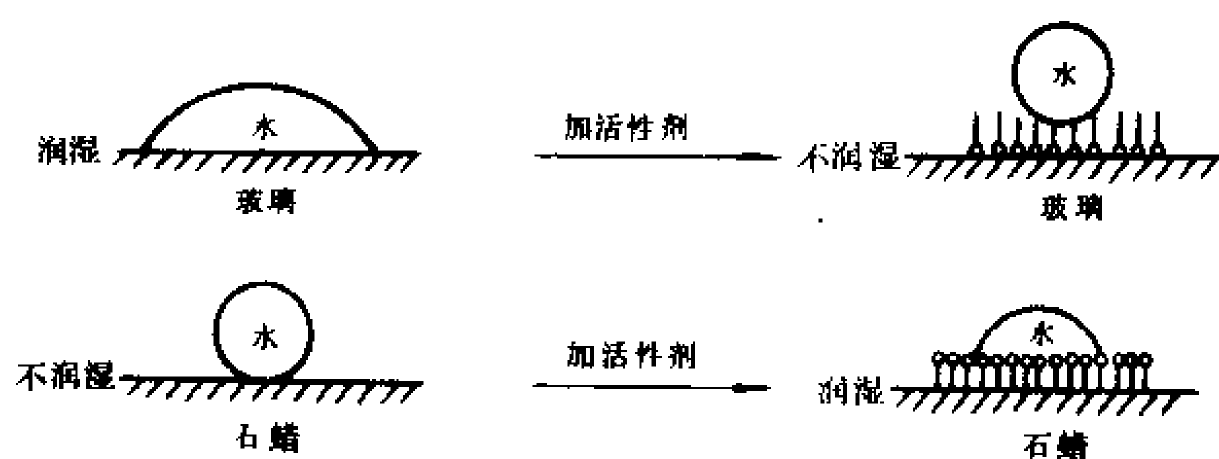


图 9-11 润湿转化

的效果，即表面活性剂分子自动聚集在固体表面，形成定向排列的吸附膜，使原来亲水的极性固体表面转变成亲油的非极性表面，或由原来的亲油性固体表面转变成亲水性表面，此种现象称为润湿转化。能使固体表面产生润湿转化的活性剂，特称润湿剂。

润湿转化现象在钻井采油等方面有种种用途。例如，阴离子表面活性剂之所以能减低钢表面与粘土的吸着力，减少小口径金刚石钻进中的回转阻力，提高钻速等，正是润湿转化的结果。在采油工作中，常在注水时加入活性剂，使油层砂岩表面由亲油性转化为亲水性，降低油-水界面张力，从而提高注入水的洗油能力，提高原油采收率。

2. 乳化作用

由两种(或更多)不互溶(或不完全互溶)的液体所形成的分散体系称为乳状液。

乳状液根据连续相是水相还是油相而分为水包油型(油滴分散在水中，以 O/W 表之)，如牛奶，混油泥浆等；和油包水型(水滴分散在油中，以 W/O 表之)，如原油，人造黄油等两大类。不过无论是制备 O/W 型或 W/O 型乳状液都必须添加一种具有提高稳定性作用的第三成分。

* 研究表明，溶质在溶液中，处在表面层和液相内部的浓度分布是不均匀的，这种现象称为表面吸附。就表面活性剂而言，它在溶液表面层的浓度比液相内部的浓度来得大。

这种第三种成分称为乳化剂，即能促使两种互不相溶的液体形成稳定乳状液的物质。其作用主要是降低分散系的界面张力，并在其微液珠表面上形成薄膜或双电层，以阻止这些微液珠相互聚结，从而增大乳状液的稳定性。如牛奶中的蛋白质就充当了乳化剂的角色。至于生成的乳状液到底是水包油型(O/W)或是油包水型(W/O)，虽然和水油的容积比、温度、乳化时的机械条件等因素有关，但影响最大的还是乳化剂的种类。一般来说，能溶解乳化剂较多的液相容易形成连续相。例如 Cs、K、Na 等一价金属油酸盐，由于这些金属的亲水性很强，属亲水性乳化剂，它们倾向于与较多的水分子结合，此类油酸盐分子的极性基部分的横截面积比其非极性基部分的横截面积大(外形象楔子)，在油水界面上形成的定向吸附膜势必呈极性基(较大的一端)朝外，非极性基(较小的一端)朝内的球状体，才能达到最紧密堆积。非极性基的亲油性较强，极性基亲水性较强，所以在形成乳状液时，球状液滴的内部为油相，外部为水相所包围，即 O/W

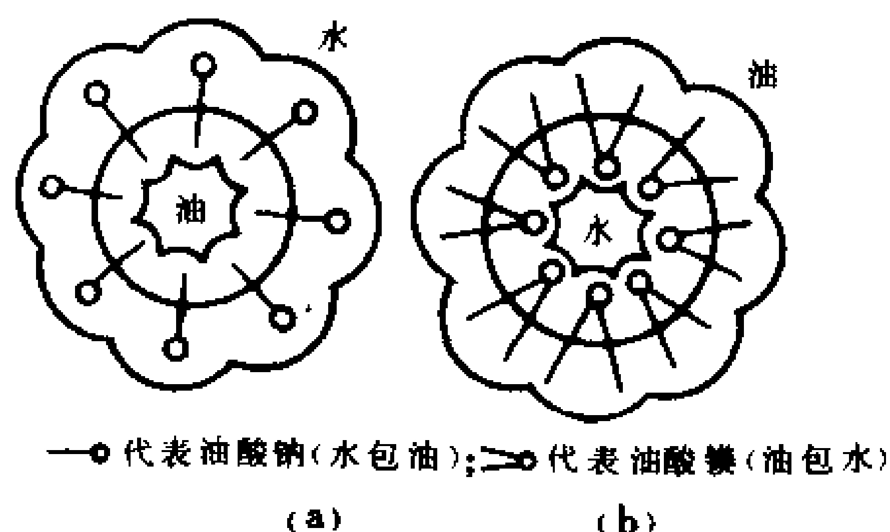


图 9-12 乳状液液滴示意图

型乳状液(图 9-12a)。若所用乳状液为 Ca、Mg、Al、Zn 等高价金属的油酸盐时，由于这类分子的非极性基(共有二个或更多的碳链)的横截面积比极性基部分横截面积大，且这些金属的亲水性较弱，在油-水界面上形成定向吸附膜时，必然是非极性基部分朝外，极性基部分朝内，把水相包在中间，外面为油相包围起来的液滴，即 W/O 型乳状液(图 9—12b)。

为使乳化剂在油-水界面上形成的吸附膜有足够的强度，乳化剂的非极性碳链应有适当的长度，一般为 10—20 个碳原子的正构体。

作乳化剂的物质很多。可以是表面活性剂如油酸钠、油酸镁等；也可以是某些高分子物质如明胶、蛋白质、煤碱剂、木质素磺酸钙等。后者的表面活性虽然不大，但能形成坚固的保护膜。对表面活性剂用作乳化剂来说，不仅能在不相混溶的油-水界面上形成定向分布的单分子膜，降低了油-水的界面张力，而且在乳状液粒子的周围也形成坚固的保护膜。就 O/W 型乳状液而言，若所用乳化剂是离子型的(如油酸钠)，油滴表面还会因吸附面形成双电层，存在着电动电位(ζ)，从而阻止微粒相互凝结，增大乳状液的稳定性。还须说明，许多泥浆处理剂如 Na-CMC，NaT，FClS 等均可作为活性物质而充当混油泥浆的乳化剂。原油中所含有的环烷酸也可起到乳化剂作用。因为在钻井过程中，油层或泥浆中混入原油，其所含环烷酸便与泥浆中作为处理剂加入的烧碱或纯碱反应，生成环烷酸钠面起乳化剂的作用。

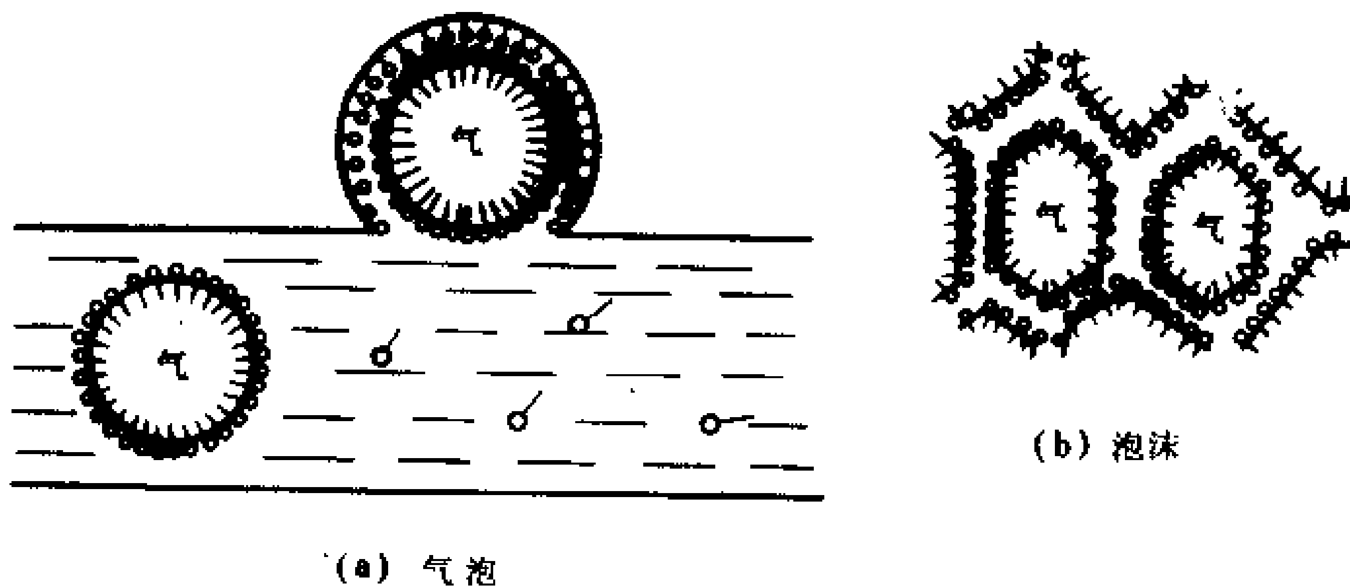
乳状液在机械加工、化工、食品加工、钻井、农业等方面有着重要的用途。例如钻井工作中所用的混油泥浆具有提高润湿性，减少钻具的摩擦，防止卡钻等优良性质；还能降低失水，降低比重，有利于保护油层；又因其抗温性高，性能稳定，尤其在钻斜井和深井中有其广泛的用途。

阴离子型乳状液，特别是油酸钠为乳化剂的乳状液具有较好的润湿效果。这是因为它可改变钻杆与孔壁岩石原来的表面接触状态(原来是直接接触或接触面上存在水分层)。在钻杆和孔壁岩石表面形成薄薄的油膜，从而使钻具回转阻力减小。

但是，在另一些情况下，乳状液却是令人十分讨厌的东西。例如原油中的水分往往以乳状液的形式存在，而它会严重腐蚀石油工业设备，天然橡胶常呈乳状液形式存在于橡胶类植物的乳浆中，等等。要解决这类问题，就必须从破坏乳状液着手。这主要是破坏乳状剂的乳化作用，最终使水油两相分开。常用的方法为：(a) 用不能生成牢固保护膜的表面活性物质代替原来的乳化剂。例如异戊醇的表面活性虽然好，但其碳链太短，形不成牢固保护膜；(b) 用化学试剂破坏乳化剂。如加酸破坏橡树乳浆以得到橡胶；(c) 加入适当数量起相反作用的乳化剂。例如用O/W型乳化剂破坏W/O型乳状液，或用W/O型乳化剂破坏O/W型乳状液；(d) 在高压电作用下使之破乳。例如原油在高压电作用下，其中微小水滴被极化成一端带正电，另一端带负电的粒子，最后相互联结成大的水滴而聚结除去。也可先用适当的表面活性剂破乳，再配合高压电作用面除去原油中的水分。此外，升高温度，加人电解质，在电场下使乳状液浓缩等都可破坏乳状液。

3. 起泡和消泡

泡沫一般是指不溶性气体分散于液体或熔融固体中所形成的体系。如肥皂泡沫，啤酒泡沫，泡沫塑料，泡沫玻璃，泡沫水泥等。实际上，泡沫是许多气泡的集合体。其特点是每个泡沫必须有较稳定的液膜包围着。制备时，一定要加入适当的稳定剂(此处称发泡剂)，否则，不是不易起泡，就是即使有泡沫出现也很快消逝。发泡剂大多是表面活性物质如肥皂，洗涤剂以及天然的蛋白质、植物胶、明胶等。当气泡借助于浮力作用溢出液面时，由于气泡内外两边都存在着气-液界面而形成活性剂的双吸附层(图9-13)。活性剂分子亲油基链之间相互吸引，使吸附膜



(a) 气泡　　(b) 泡沫

图9-13 表面活性剂的发泡作用

具有一定的机械强度。正是双吸附层的复盖，膜中液体才不易挥发。活性剂分子亲水基与水分子相互吸引，产生水化，使水的粘度增大，不易从双吸附层中流失，液膜得以在较长时间内保持一定的厚度和弹性，从而在相互碰撞时起缓冲作用。不过，液膜内液体的粘度也不可过大，否则，液膜容易变脆，并且膜内发泡剂不易自由流动；如果膜的局部受损就不能及时弥补“伤口”，反面导致气泡破裂。若所用活性剂是离子型的，亲水端在水中电离面带相同电荷，相互排斥，增

强阻碍液膜的变薄和气泡的聚并。这些都是稳定气泡所必须的重要因素，但归根结底，起决定作用的还是活性剂分子的结构。因此，较好的发泡剂应该是烃基碳原子数为12～16的表面活性剂。碳原子数太小者，虽然容易起泡，但泡沫的稳定性较差；太大者，泡沫较稳定，但发泡性又差。目前认为十二烷基硫酸钠、十四烷基磺酸钠，十二烷基苯磺酸钠、羧甲基纤维素等较好。

泡沫的应用也很广，如钻井工作中所用的泡沫泥浆具有相对密度小(0.7～1.0)的特点，适于钻进漏失层或低压油井，可起到护壁堵漏的作用。另外、浮游选矿、泡沫灭火、泡沫除尘、泡沫杀虫剂、泡沫去污等都有泡沫的功劳。

另外，如钻井泥浆气侵时会发生大量泡沫、如不及时消除就会降低泥浆比重和液柱压力，甚至造成井喷事故。在这种情况下就必须消泡。消泡是使其它物质进入双吸附层的局部，破坏定向膜的力学平衡，从而使泡沫破坏(或抑制发泡)。即加入消泡剂。凡是表面张力低，形成液膜强度差的物质都可作消泡剂。其作用可以是顶替原发泡剂或与发泡剂发生化学反应。常用的消泡剂为低碳或中碳饱和醇(如乙醇、辛醇、α-乙基己醇等)，脂肪酸和酯类(如磷酸三丁酯)，磺化油(如土耳其红油)及水溶性差的表面活性剂(如硬脂酸铝，OP-1等)。

三、表面活性剂的分类及其在钻井泥浆中的应用

表面活性剂有多种分类方法。一般认为，按化学结构分类是比较合适的。即表面活性剂溶于水时，能电离成离子的、叫离子型表面活性剂；不能电离的，叫非离子型表面活性剂。离子型的还可根据其起活性作用的离子种类而再分为阴离子型，阳离子型和两性活性剂。详见表9—7。其溶水情况见图9-14。

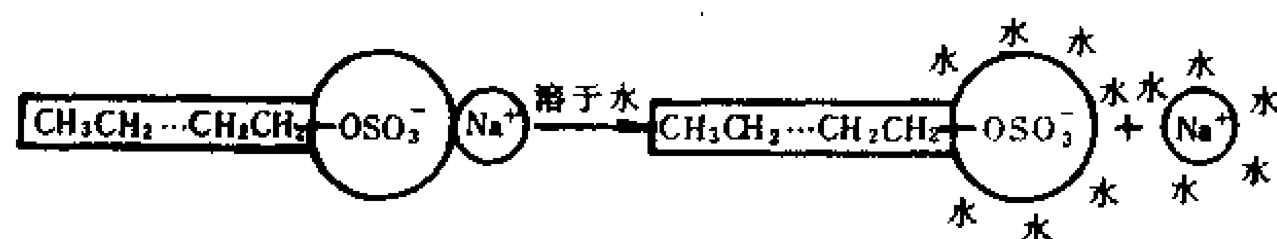
表9—7　表面活性剂的分类

类　别	一　般　式	名　称	举　　例
阴离子表面活性剂	R—COONa	羧酸盐	$C_{17}H_{35}COONa$(硬脂酸钠)
	$R—OSO_3Na$	硫酸酯盐	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$(十二烷基硫酸钠)
	$R—SO_3Na$	磺酸盐	$C_{12}H_{25}SO_3Na$(十二烷基磺酸钠) $C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_3Na$ (十二烷基苯磺酸钠)
	$R—OPO_3Na_2$	磷酸酯盐	$C_{16}H_{33}—O—P(=O)(ONa)_2$ (十六烷基磷酸钠)
阳离子表面活性剂	$R—NH_2 \cdot HCl$	伯胺盐	$C_{16}H_{33}NH_2 \cdot HCl$(十六烷基胺盐酸盐)
	$R—NH(CH_3) \cdot HCl$	仲胺盐	$C_{16}H_{33}—NH(CH_3) \cdot HCl$ (甲基十六烷基胺盐酸盐)
	$R—N(CH_3)_2 \cdot HCl$	叔胺盐	$C_{16}H_{33}—N^{+}(CH_3)_2 \cdot HCl$ (二甲基十六烷基胺盐酸盐)

阳离子表面活性剂	$(R—N(CH_3)_2—CH_3)^+ \cdot Cl^-$	季铵盐	$(C_{12}H_{25}—N(CH_3)_2—CH_3)^+ \cdot Cl^-$ （氯化三甲基十二烷基铵）
两性表面活性剂	$R—N^+(CH_3)_2—CH_2COO^-$	甜菜碱型	$C_{12}H_{25}—N^+(CH_3)_2—CH_2COO^-$ （N,N-二甲基-N-十二烷基氨基乙酸）
	$RNHCH_2CH_2COOH$	氨基酸型	$C_{16}H_{33}NHCH_2CH_2COOH$ （β-十六烷基氨基丙酸）
非离子型表面活性剂	$R—O{+}CH_2CH_2O{+}_nH$	聚氧乙烯芳基醚	$C_8H_{17}C_6H_4O{+}CH_2CH_2O{+}_{10}H$ 聚氧乙烯(10)辛基苯酚醚 (OP-10)
		聚氧乙烯烷基醚型	$CH_3—CH—O{+}CH_2CH_2CH_2O{+}_m(CH_2CH_2O)_nH$ $\quad\ \	$ $\quad CH_2—O—{+}CH_2CH_2CH_2O{+}_m(CH_2CH_2O)_nH$ 聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚 (4411)
	$RCOOCH_2—C(CH_2OH)_2—CH_2OH$	多元醇型	$C_{15}H_{31}COOCH_2—C(CH_2OH)_2—CH_2OH$ 季戊四醇单软脂酸酯

各类表面活性剂溶于水的情况如下。

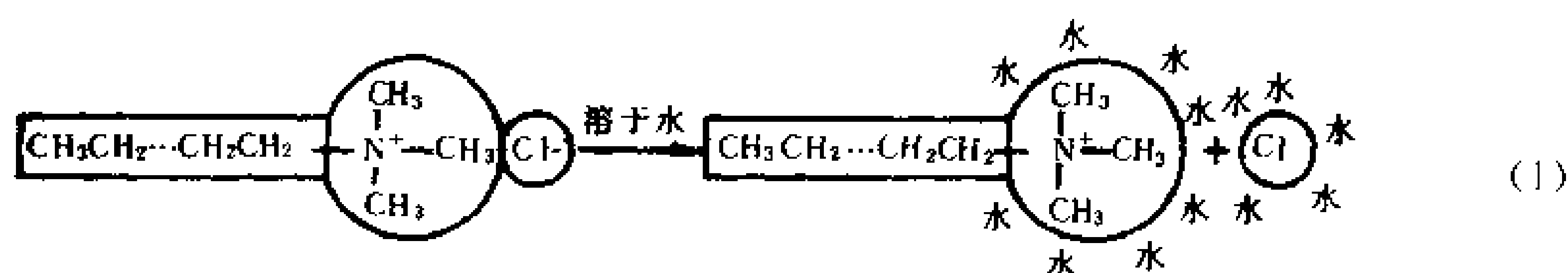
阴离子表面活性剂，如脂肪醇硫酸酯钠：



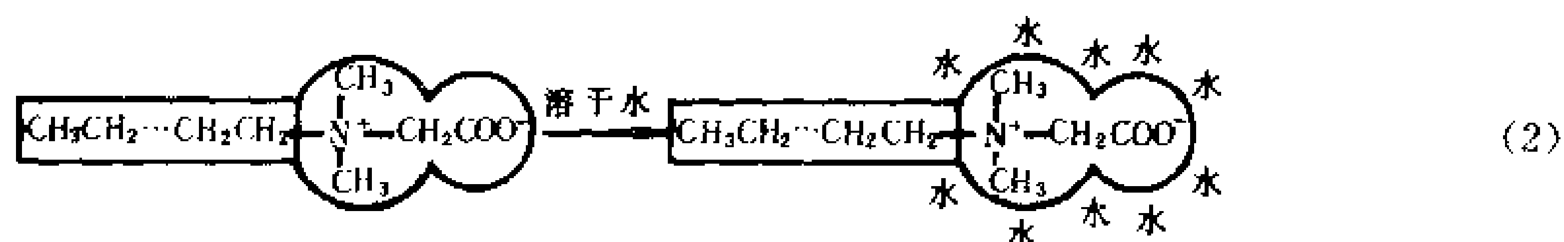
阳离子表面活性剂，如十二烷基三甲基氯化铵：见(1)

两性表面活性剂，如甜菜碱型两性表面活性剂：见(2)

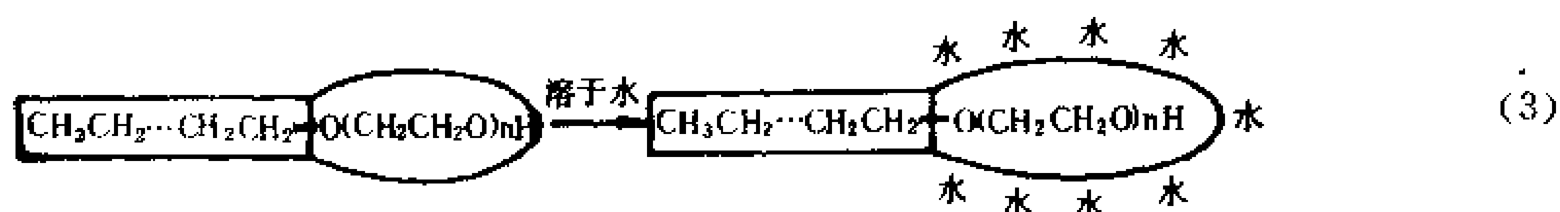
非极性表面活性剂结构中含有羟基（ —OH 和醚键（ —O— ），能与水分子形成氢键而溶于水。如脂肪族高级醇聚氧乙烯加成物(聚氧乙烯烷基醚)：见(3)



(1)



(2)



(3)

9-8 各类表面活性剂简介

一、阴离子表面活性剂

如表 9－7 所列的硫酸酯盐 $ROSO_3Na$，磺酸盐 RSO_3Na，羧酸盐 RCOONa 等，在水中电离出来的阴离子由于带有亲油基 R 和亲水基 $-OSO_3^-$，$-COO^-$ 或 $-SO_3^-$ 而具有两亲性质，能显示较好的表面活性，故称作阴离子表面活性剂。它们能耐碱性，但 pH 不宜过高，否则会影响其润滑性。它在水中的溶解度随温度升高而升高，不与阴离子处理剂相互干扰，但能与水中的阳离子作用，产生络合物或沉淀等，从而减低效率。

1. 羧酸盐型

这类阴离子活性剂使用得最多，其一价盐（钠盐）是良好的减摩剂、润滑剂和乳化剂。高价羧酸盐可作 O/W 乳化剂，或直接用其水溶液（称无基础油润滑冲洗液）进行钻进。

常用的羧酸盐型活性剂有油酸钠、松香酸钠（均详见第八章）以及松香酸钙、棕榈酸（又称软脂酸）钠、环烷酸钠、蓖麻酸钠等。

2. 硫酸酯盐型

$ROSO_3Na$，R：$C_{12\sim18}$。随着 R 基碳原子数的增大，溶解度下降，乳化性却增大，对硬水、碱、弱酸都稳定。其中十二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ 的发泡性很好，为钻井泥浆使用的良好发泡剂。蓖麻酸钠的硫酸酯钠盐 $CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OSO_3Na}{\underset{|}{C}H}CH_2CH{=\!=}CH(CH_2)_7COONa$（原称红油或太古油），同时具有$-OSO_3Na$ 和$-COONa$ 两种亲水基，并带有 C=C 双键，为良好的亲水性活性剂，润滑性好，可直接用于小口径金刚石钻进，但易受 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子的影响而减效。

3. 磺酸盐型(AS)

RSO_3Na,(R：$C_{14\sim18}$),为水溶性活性剂,对碱水、硬水都稳定。泥浆中用作起泡剂和盐水泥浆乳化剂。十二烷基磺酸钠 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 为用得最多的洗涤剂之一,也可作泡沫泥浆起泡剂。

4. 烷基苯磺酸钠(ABS)

十二烷基苯磺酸钠 $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ 的性能用途均与十二烷基磺酸钠相似。二丁基萘磺酸钠 $C_{18}H_{23}SO_3Na$ 又叫拉开粉或渗透剂 BX,它易溶于水,有良好的润湿、分散、乳化等性能,耐酸碱,抗硬水。

二、阳离子表面活性剂

该物为在水溶液中电离后阳离子起表面活性作用的活性剂。这种活性剂能耐酸,具乳化、润湿、杀菌、缓蚀、防腐等性能。可配制抗钙镁的乳状液;作金属缓蚀剂;防止粘土膨化;使粘土亲油,用来配制亲油基泥浆,保护油层渗透率。但在水基泥浆中易与阴离子泥浆处理剂发生干扰。如氯化十二烷基吡啶 $C_{12}H_{25}-\overset{+}{N}C_5H_5$ Cl^-能交换吸附于粘土和砂岩表面使之亲油化。用于打开油层,可提高渗透率。醋酸伯胺盐 RNH_3OOCCH_3(R 为 $C_{12\sim18}$),这类活性剂能吸附于铁和钢的表面,有较好的防腐蚀作用,可用于泵和管线的防腐。

三、两性表面活性剂

如氨基酸型表面活性剂 $R-\overset{+}{N}H_2CH_2COO^-$,R：$C_{12\sim18}$,分子中同时含有阳离子和阴离子,在酸性或碱性溶液中分别以阳离子 $R\overset{+}{N}H_2CH_2COOH$ 和阴离子 $RNHCH_2COO^-$形式存在;在中性溶液中呈 $RNHCH_2COOH$ 或 $R-\overset{+}{N}H_2CH_2COO^-$(内盐)形式。属于阴离子-阳离子型两性活性剂。此外,还有非离子-阴离子型和非离子-阳离子型两种两性表面活性剂。两性表面活性剂主要用作缓蚀剂、乳化剂、杀虫剂等。

四、非离子型表面活性剂

这类活性剂在水中不电离而以整个分子起表面活性作用,有很好的乳化、发泡等性能。因其无离子性,所以不怕硬水也不受 pH 值的限制,用量少且不易与常用的阴离子处理剂相互干扰。故在泥浆中的用量越来越多,是目前发展最快的一种乳化剂。但它与钢表面吸附力不强,故润滑性较差。若将它与阴离子活性剂配合使用,则可得到既能抗硬水抗碱性,又有良好润滑性的乳状液。

下面根据亲水基结构而分成聚乙二醇型和多元醇型两大类来介绍。

1. 聚乙二醇型

聚乙二醇型又称聚氧乙烯型,亦称醚类。就是由环氧乙烷与高级醇或烷基酚等进行加成反应的产物。亲水基为多个醚键(—O—)和一个端羟基,为非电离的极性基团。聚乙二醇链由于碳原子和氧原子的键角所限制而不呈直线,无水状态时为锯齿型(图 9-15a)。在水中时,分子中醚氧原子与水分子的氢形成氢键,正是由于氢键的作用,使氧原子置于链的外侧,疏水性的 $—CH_2—$ 基位于里面,分子链由锯齿型变为曲折型而溶解在水中(图 9-15b)。很明显,聚乙二醇链越长,醚氧原子越多,与水分子形成的氢键越多,活性剂的亲水性越强,水溶性也越大。不过这种氢键结合是松弛的,当温度升高或加入电解质时,氢键会遭到破坏,这种结合水会逐渐脱离,活性剂水溶性因之而下降。



(a) 锯齿型(无水状态)



(b)曲折型(在水溶液中)

图 9 15 聚乙二醇型表面活性剂型态变化

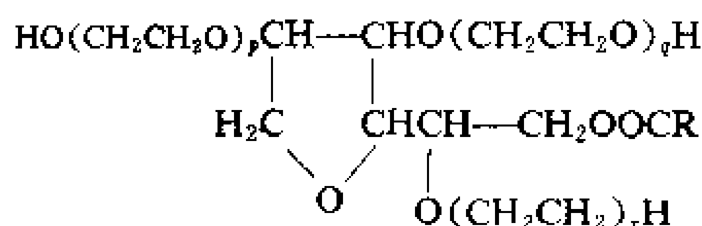
本类活性剂有较好的消泡、润滑性等,人们还可控制聚乙二醇的聚合度来获得不同用途的活性剂。

(1) 聚氧乙烯烷基醚 $RO(CH_2CH_2O)_nH$(平平加型) 疏水基 R 为脂肪烃基,$C_{8\sim18}$,HLB >7 时可作 O/W 乳化剂。纺织业用作渗透剂、匀染剂等。

(2) 聚氧乙烯苯酚醚(p 型)$C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$ $n=30$ 时为 p-30,此品在粘土表面的吸附活性较强,能提高泥浆的抗盐、抗钙和抗高温能力,与水解聚丙烯腈合用来处理盐水泥浆,可耐 230℃左右高温,其用量仅为溶液的 0.03～1%。

(3) 聚氧乙烯烷基苯酚醚 $R—C_6H_4—O(CH_2CH_2O)_nH$ 此类产品又分 OP 型和 NP 型两种。OP 型,R 的碳原子数为 8,如 OP-10 乳化剂的分子式为 $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$,HLB=13.5,为水溶性活性剂,其乳化、分散、净洗等性能都好。OP-30,$C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{30}H$,HLB=17.3,水溶性好,可作泥浆乳化剂、防粘卡剂,能提高泥浆的热稳定性。NP 型,R 基的碳原子数为 9。如 NP-30,$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{30}H$,HLB=17.1,乳化作用强,可作 O/W 乳化剂,还可改进泥浆的切力和粘度以提高钻速,防止粘卡,提高泥浆的热稳定性。

(4) 聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯[吐温(Tween)型] 此为用得较多的乳化剂。其结构为:



$$n = p + q + r \doteq 20$$

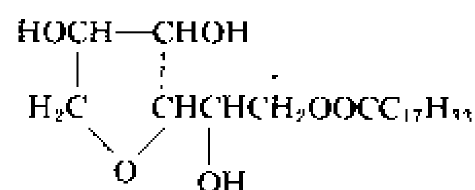
式中 R 为亲油基,可由月桂酸 $CH_3(CH_2)_{10}COOH$,棕榈酸或称软脂酸 $CH_3(CH_2)_{14}COOH$,油酸 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ 及硬脂酸 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ 提供。如吐温-80,$n=21\sim26$,R 为 $C_{17}H_{33}$,HLB=15,具亲水性,用于混油泥浆,可提高泥浆稳定性,并能保持较低的粘度。

2. 多元醇型(酯类)

多元醇型非离子表面活性剂是指在甘油、季戊四醇、山梨糖醇等多元醇分子上引入高级脂肪酸的亲油基,藉以形成在亲水基上有多个羟基的物质。这类活性剂大多不溶于水,在水中呈

乳化状态，故很少作洗涤剂和渗透剂用。在钻井中作混油泥浆的乳化剂，可降失水和降低泥饼摩擦系数，有防粘卡作用，还可提高泥浆的稳定性。如山梨糖醇酐脂肪酸酯[司盘(Span)型]，为山梨糖醇酐*与脂肪酸的酯化产物。

司盘-80(山梨糖醇酐单油酸酯)结构为：



HLB=4.3，为亲油性活性剂，用于混油泥浆，可降失水和增加泥饼润滑性，有防卡和防塌作用。

司盘型活性剂和环氧乙烷缩合即可获得对应的吐温型表面活性剂。

司盘型表面活性剂的乳化性较好。

五、高分子型表面活性剂

一般把分子量大到某种程度(如2000～3000)以上且有表面活性的化合物称为高分子型表面活性剂。与低分子活性剂一样，高分子活性剂分子内也有极性和非极性两种基团，在水中高分子型一分子本体就能起到与胶束相同的作用。它降低表面张力的能力一般不强，但乳化、增溶性能却较强。是今后发展的领域。

常用的水溶性高分子，如褐煤酸钠，羧甲基纤维素钠盐，聚丙烯酰胺，聚乙烯醇等都属于高分子活性剂。高分子活性剂常用于悬浮体的絮凝和稳定，以及乳状液的稳定和破乳等。例如聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚(4411)就是著名的原油破乳剂。但更多的高分子活性剂用于与数种活性剂复合。

* 山梨糖醇酐为山梨糖醇[$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$]的失水产物。由于共同失水的两个羟基位置不同而有多种异构体。一般以1，4-山梨醇酐为代表。

第十章　对映异构和碳水化合物

10-1　对映异构的基本概念

一、偏振光和偏振面

普通光线是由不同波长、在空间一切可能的平面上振动的射线组成。图 10-1 表示一束传播方向与纸面垂直的普通光线，它含有在双箭头所示的各个平面上振动的射线。使普通光线通过一个特制的叫尼可尔棱镜的晶体时，大部分的射线被阻挡，不能通过，因为这种棱镜的特性之一就是只能让振动方向和它的晶轴平行的射线通过。如图 10-2 的实线 AA′ 所示。这种通过棱镜的光就叫做偏振光(又叫极化光)。偏振光前进的方向与其质点振动方向所构成的平面叫做偏振面。能使偏振光的振动面旋转的性质叫旋光性，具有旋光性的物质叫旋光性物质(或光活性物质)。很明显，若要使偏振光同时通过两个尼可尔棱镜，只有这两个棱镜的晶轴互相平行

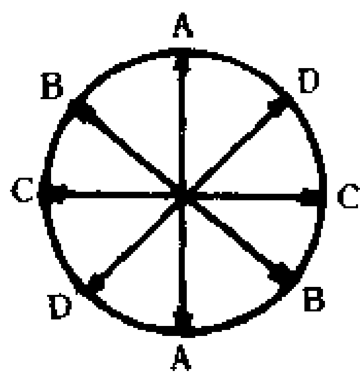


图 10-1　普通光

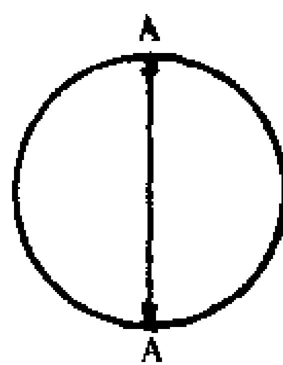


图 10-2　偏振光

时才能通过。如果在两个晶轴相互平行的棱镜之间放置某种物质(液体或溶液)，若需将第二个棱镜旋转一定角度以后，才能使通过第一个棱镜的光线(偏振光)通过，说明该物质具有旋光性。

二、旋光度和比旋光度

旋光性物质的旋光度大小，除与物质的性质有关外，还与测定时的条件有关。比较两种物质的旋光度时，可采用比旋光度$[\alpha]_\lambda^t$来进行。

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

$[\alpha]$为比旋光度，α为旋光度，λ为测定时所用光源的波长，t是测定时的温度，c是浓度(以每毫升溶液中所含溶质的克数表示，l为盛液管长度(以分米表示)。当c和l都等于 1 时，则$[\alpha]=\alpha$。因此，比旋光度就是将 1ml 中含 1 g 溶质溶液，放在 1 分米长的盛液管中所测得的旋光度。在

一定条件下，旋光性物质的比旋光度是一个常数。"+"号表示右旋(往顺时针方向旋转)，"−"号表示左旋(往反时针方向旋转)。

物质的比旋光度，可通过在一定条件下测得的旋光度，再利用上式计算出来。反之，若已知比旋光度，也可算出物质的浓度。还可利用比旋光度为一常数这一特性来鉴定物质的纯度。

三、对映异构、手性碳原子

如乳酸(α-羟基丙酸，$CH_3CH(OH)COOH$)存在着两种异构体，一种是从肌肉里得来的乳酸，能使偏振光的偏振面向右旋转，叫做右旋乳酸；一种是由葡萄糖在特种细菌作用下发酵而成的乳酸，能使偏振光的偏振面向左旋转，叫做左旋乳酸。这种除了旋光性不同以外，其它性质都相同的异构体称作对映异构体。这种现象称作对映异构。把乳酸的结构与其它没有旋光性的物质(内消旋体除外)加以比较，发现乳酸分子内含有一个与四个不相同基团相连接的碳原子。这种与四个不相同基团相连的碳原子叫做手性碳原子，又叫不对称碳原子。一般用"*"号标出 C^*，乳酸分子中与手性碳原子相连的基团为$-CH_3$、$-H$、$-OH$ 和$-COOH$。可用 $CH_3{}^*CH(OH)COOH$ 表示。

四、对映体、外消旋体、投影式

1. 对映体，外消旋体

(1)对映体　含有一个手性碳原子的化合物，与手性碳原子相连的四个原子或原子团在空间有两种不同的排列方式，这两种不同的排列方式就是该分子的两种不同构型，如乳酸，见图 10-3。

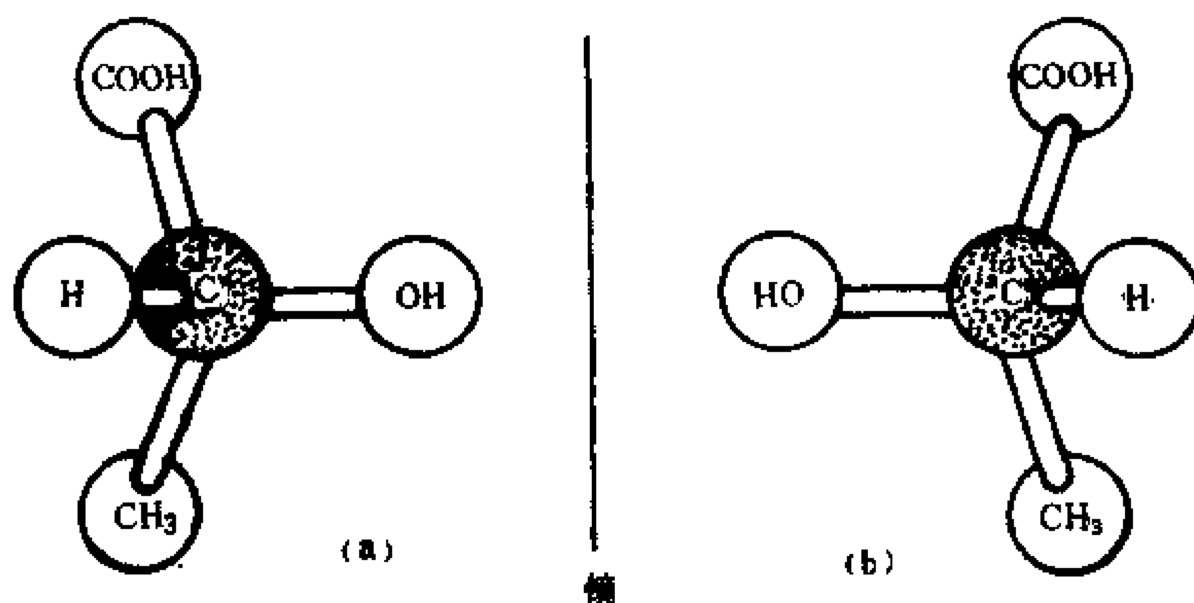


图 10-3　乳酸的对映体

图中(a)与(b)是乳酸的两种构型，它们互为实物与镜象关系，称为对映体，其中之一为左旋体，另一为右旋体。

乳酸有三种异构体：左旋乳酸(发酵法制备)，右旋乳酸(运动时肌肉中产生)，外消旋体(人工合成)。

(2)外消旋体　当以等量的左与右旋体相互混合，它们的旋光能力相互抵消，物质失去其旋光活性，我们称此混合物为外消旋体，其物性不同于左、右旋乳酸，见表 10—1。

表 10－1 各种乳酸的物理性质

乳酸类型	熔点(℃)	pKa(25℃)	$[\alpha]_D^{15}(H_2O)$
肌肉乳酸	52	3.79	+3.82
发酵乳酸	52	3.79	－3.82
合成乳酸	18	3.86	0

2. 投影式

为方便书写出构型异构体，采用投影式来表示它们的空间构象。投影式法是有机化学家费歇尔(Fischer)提出的，故又称费歇尔投影式。其平面投影式中，竖键表示竖直向纸后的原子或基团；横键表示水平向前的原子或原子团；其交叉点表示纸平面上的手性碳原子。乳酸投影式如图 10-5。

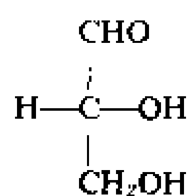
使用投影式时要注意，不能把它拿出纸面翻转，否则构型就改变。可以将其在纸面上旋转 90°的偶数倍，但不能旋转 90°的奇数倍，否则构型改变。如果旋转 90°或 270°，原来竖键与横键互换了，此时投影式为原构型的对映体。另外如果把手性碳所连的任何两个原子或基团相互交换位置，结果得到构型的对映体。但若固定手性碳所连某一原子或基团，把其余三个按顺时针或逆时针调换位置，该手性分子构型不变，因为该手性分子中原子或原子团在空间排列顺序并没变。

为了更直观起见，也常采用另一种表示法——透视法。即把手性碳原子置于纸面上，以楔形实线表示伸向纸前方的键，虚线表示伸向纸后方的键，实线表示纸平面上的键。例如乳酸透视式见图 10-5。这种表示法虽然比较直观，但不适宜于表示含有多个手性碳原子化合物的构型。

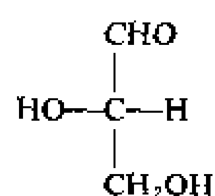
五、相对构型和绝对构型及其表示方法

含有一个手性碳原子化合物的两种构型中，究竟哪一种是左旋型的，哪一种是右旋型的，这个问题在 1951 年以前还没有适当的方法测定。当时，为了研究方便，人为地选择一些物质作标准，并规定它们的构型，其他旋光性物质的构型可以通过化学转变的方法与标准物质进行联系来确定。

一般将甘油醛作参考标准，人为地规定了它们的构型。



D-(+)-甘油醛



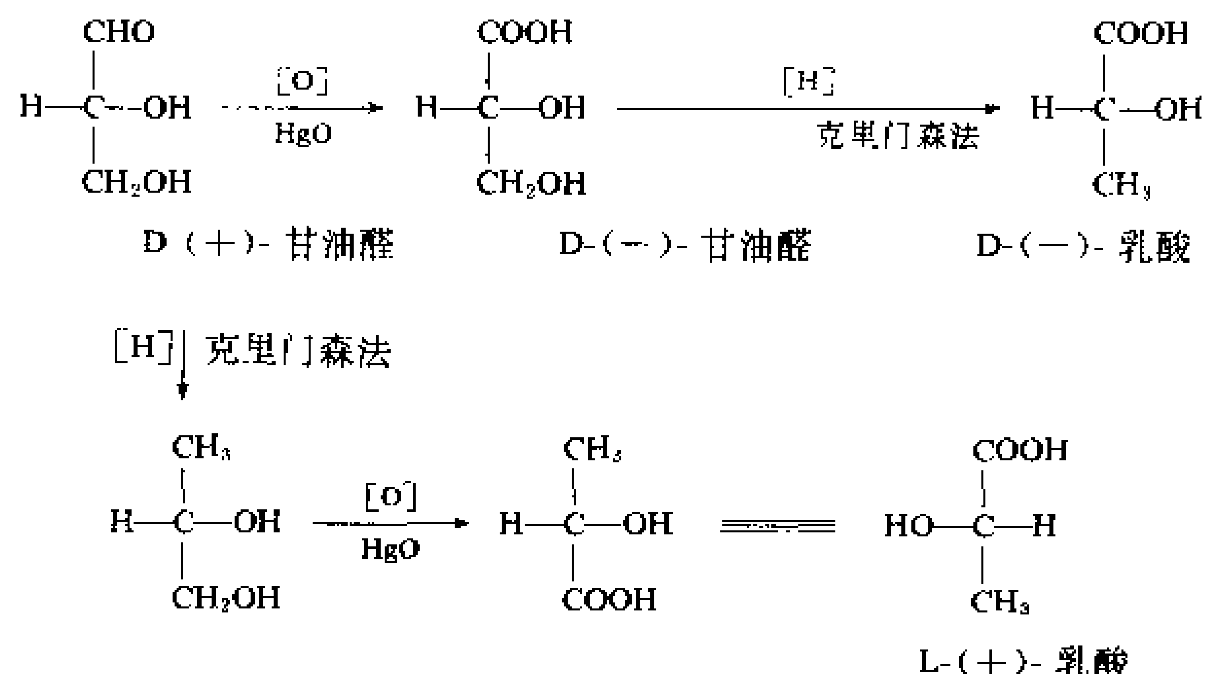
L-(－)-甘油醛

然后用化学方法确定其它化合物与标准化合物之间的关系。凡构型相当于右旋甘油醛(OH 在手性碳原子的右边，H 在左边，CHO 在上边，CH_2OH 在下边)的构型称右旋型，又称 D 型，用 D 表示；构型相当于左旋甘油醛(OH 在手性碳原子的左边，H 在右边，CHO 在上，CH_2OH 在下边)的构型称左旋型，又称 L 型，用 L 表示。* 由于标准物质的构型本身是假定的，所以这样确定出来的构型叫相对构型。至于旋光性物质的真实构型(绝对构型)直到 1951 年用 X 射线分析法

* 注意：D 和 L 表示化合物的构型，并不表示旋光方向；旋光方向用 d 或"＋"表示右旋，"l"或"－"表示左旋。

直接测定酒石酸钠铷的构型后，发现它与以甘油醛为标准所确定的构型完全相同。所以相对构型也刚好就是绝对构型。

D,L 构型表示法沿用已久，目前仍使用广泛。但此法也有其局限性，如在许多情况下，化学转变方法尚无统一的规则可循，有时同一个化合物采用不同的化学转变法可以同时确定为 D 型和 L 型，因而产生混乱。例如：



此外，有些化合物很难与标准化合物联系，如环状化合物就是如此。为了克服这些困难，人们又提出 R,S 法。

R,S 法是首先将手性碳原子所连的四个基团，按第一个原子的原子序数从大到小排列成 1,2,3,4 标出(次序规则详见第二章)。然后从离 4 最远的方向，沿 1,2,3 的走向排列顺序，若是顺时针方向就叫 R 构型；反之，是反时针方向的就叫 S 构型，如图 10-4。a 透视式；b 投影式。

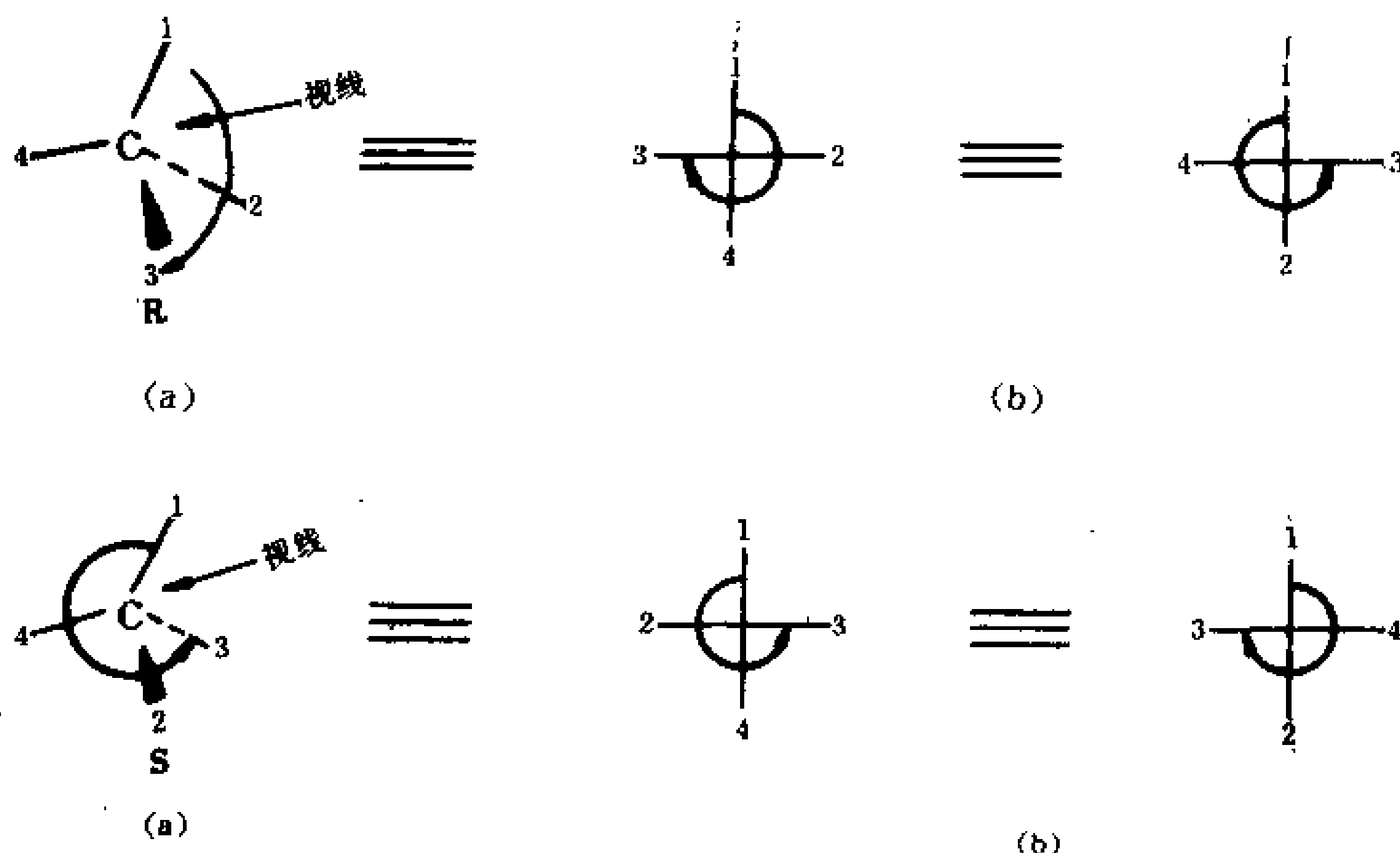


图 10-4　R,S 构型

基团顺序(1>2>3>4)

以乳酸为例，先将手性碳原子所连的基团按次序规则排队。得 $OH>COOH>CH_3>H$。因此，其两种构型可分别表示如下图 10-5。

透视式　　　　　　　　　　投影式

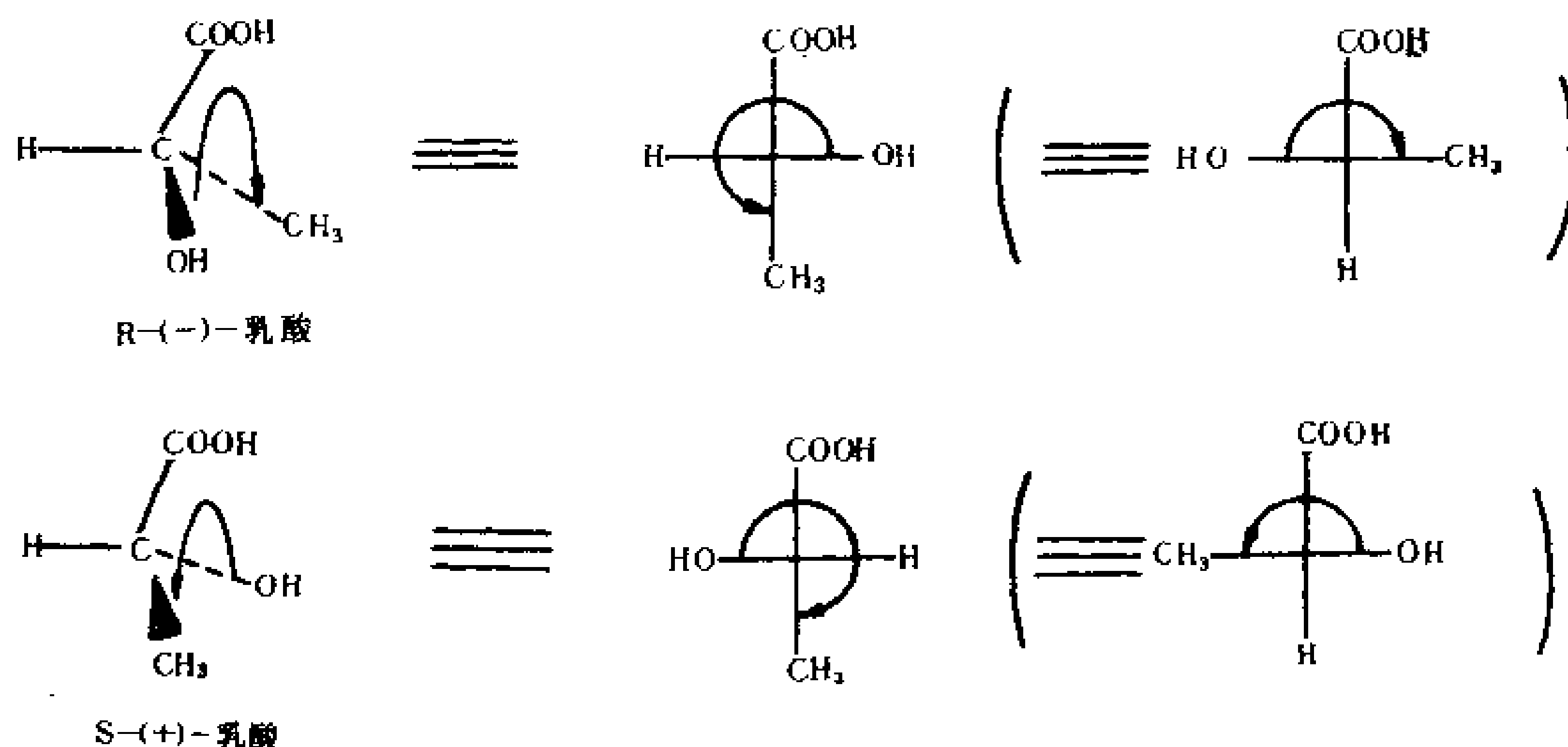
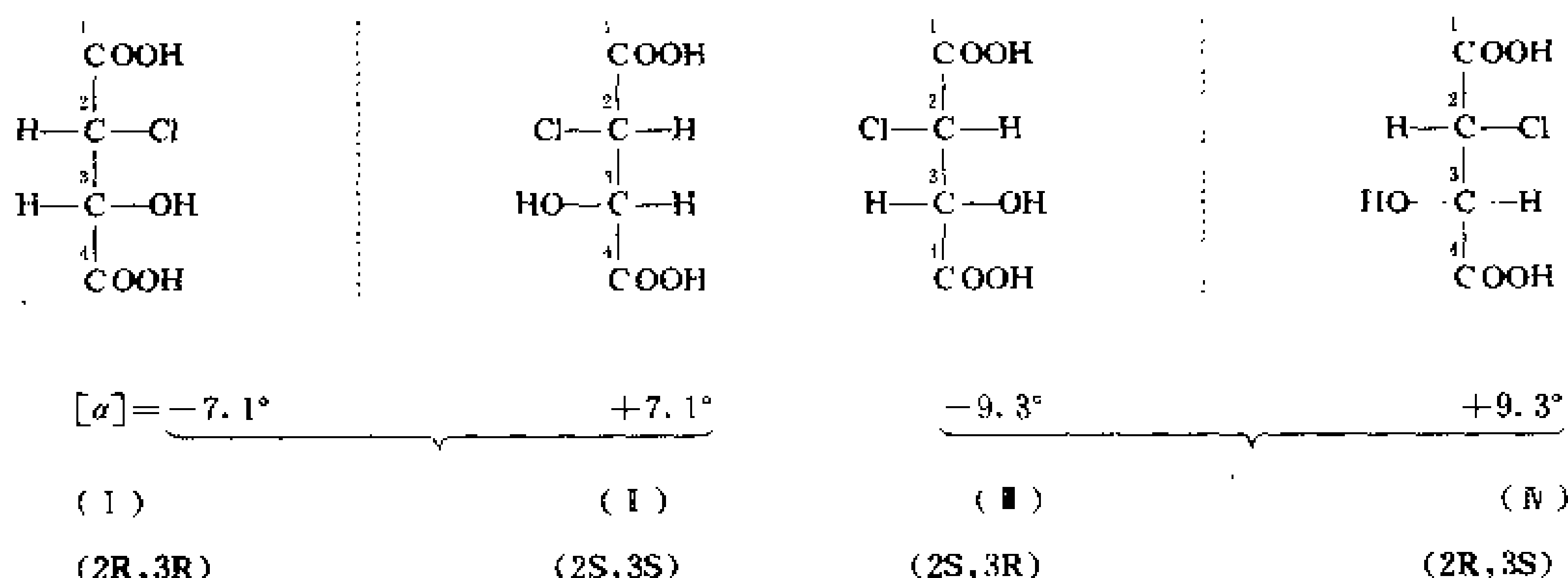


图 10-5　乳酸的构型

10-2　含两个手性碳原子的化合物

一、含两个不相同手性碳原子的化合物

如 2-氯-3-羟基丁二酸(氯化苹果酸),$HOO\underset{4}{C}\overset{*}{\underset{3}{C}}H(OH)\overset{*}{\underset{2}{C}}HCl\underset{1}{C}OOH$,分子中 C_2 和 C_3 都为手性碳原子,但它们所连的基团却不完全相同,C_2 连的是—COOH,—H,—Cl 和—CH(OH)COOH;C_3 连的是—COOH,—H,—OH 和—CHClCOOH。应该有四种不同的空间构型:



其中(Ⅰ)和(Ⅱ)或(Ⅲ)和(Ⅳ)都呈实物和镜像的关系,组成两对对映体。(Ⅰ)和(Ⅱ)或(Ⅲ)和(Ⅳ)等量混合后都可组成外消旋体。但(Ⅰ)和(Ⅲ)、(Ⅰ)和(Ⅳ)、(Ⅱ)和(Ⅲ)或(Ⅱ)和(Ⅳ)都不呈实物与镜像关系,称为非对映体。非对映体之间的物理性质如熔点、沸点、溶解度、比旋光度等都不相同,但因所含官能团相同,所以化学性质相似。

确定含两个手性碳原子化合物的构型,就必须分别标出每个手性碳原子的构型。其确定方式与确定含一个手性碳原子的化合物构型一样。以氯化苹果酸为例,按次序规则,C_2 连接的基

团的顺序为：—Cl＞—COOH＞—CH(OH)COOH＞—H；C_3 连接的基团的顺序为：—OH＞—CH(Cl)COOH＞—COOH＞—H。按费歇尔投影式的规定，分别对 C_2 和 C_3 进行考察，得(Ⅰ)式应为 2R,3R，(Ⅱ)式应为 2S,3S(也可以直接从(Ⅱ)式为(Ⅰ)式的对映体来确定，余类此)；(Ⅲ)式为 2S,3R；(Ⅳ)式为 2R,3S。

在含两个或更多手性碳原子的分子中，其中有一个手性碳原子构型相反而产生的异构体叫做差向异构体。如(Ⅰ)和(Ⅲ)为 C_2 差向异构体；(Ⅰ)和(Ⅳ)叫 C_3 差向异构体。

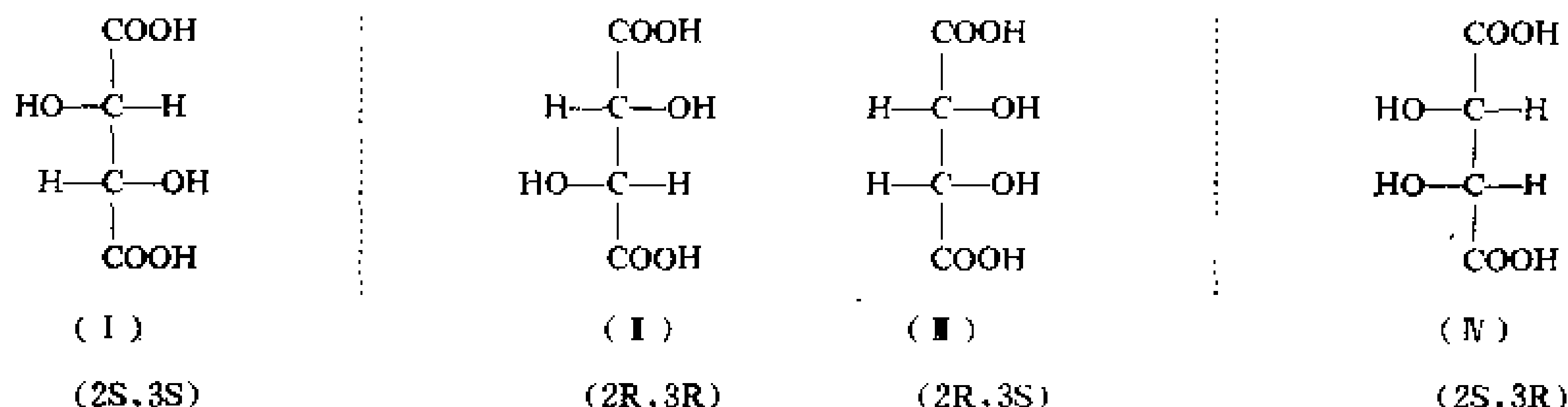
从前面讨论中可以看出，旋光性化合物分子中所含手性碳原子越多，旋光异构体也越多。可用下式表示：

$$对映异构体数目 = 2^n$$

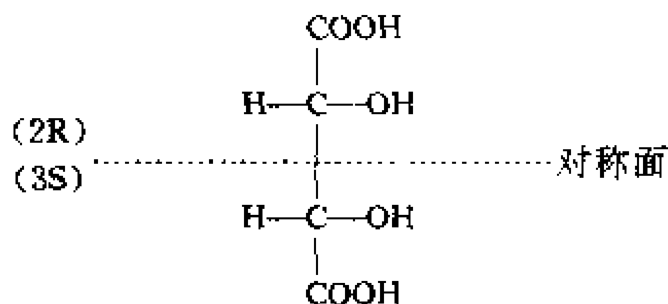
式中 n 为不相同的手性碳原子数。

二、含两个相同手性碳原子的化合物

如酒石酸(2,3-二羟基丁二酸)，HOOC$\overset{*}{C}$H(OH)$\overset{*}{C}$H(OH)COOH，C_2 和 C_3 两个手性碳原子所连的基团都是—COOH，—H，—OH 和—CH(OH)COOH，也应有四种构型：



(Ⅰ)和(Ⅱ)为一对对映体，具有实物和镜像的关系，可以等量混合而成外消旋体。(Ⅲ)和(Ⅳ)也具有实物和镜像关系，表面上看来也象一对对映体，但若将(Ⅲ)或(Ⅳ)在纸面上旋转180°后即可分别得到(Ⅳ)或(Ⅲ)，所以(Ⅲ)和(Ⅳ)实际上为同一种物质。因为它具有对称面，可以把分子分成对映的两半，这可从其投影式清楚地看出：



酒石酸的这个异构体没有旋光性，称为内消旋体。因为分子内所含的两个手性碳原子连接的基团完全相同，构型相反，由它们各自所引起的旋光度相同，方向相反，分子的旋光性也就刚好相互抵消。这也说明含手性碳原子的分子不一定都是手性分子。

因此，酒石酸只有三种异构体。即左旋体、右旋体和内消旋体。等量的左旋体和右旋体可组成外消旋体。内消旋体和外消旋体虽然都无旋光性，但前者为一种纯物质，后者则为混合物，可以设法分离成左旋体和右旋体。

由此可见，如果分子中含有相同的手性碳原子，其对映异构体数目小于 2^n。

10-3 单糖的结构

碳水化合物通称糖类。它是指多羟基醛、酮或水解后可以转变成这些化合物的物质。因此，甘油酮(又叫 1,3-二羟基丙酮 $HOCH_2COCH_2OH$)和甘油醛(又叫 1,2-二羟基丙醛 $HOCH_2CH(OH)CHO$)等都应属于糖类。不过，常见的糖类却比这些化合物复杂得多，所含碳原子也较多。

糖类可根据其水解情况而分为单糖、贰糖和多糖三大类。单糖不能水解；贰糖可以水解成单糖；多糖是由许多单糖分子失水而成的，水解后能生成很多个单糖分子。

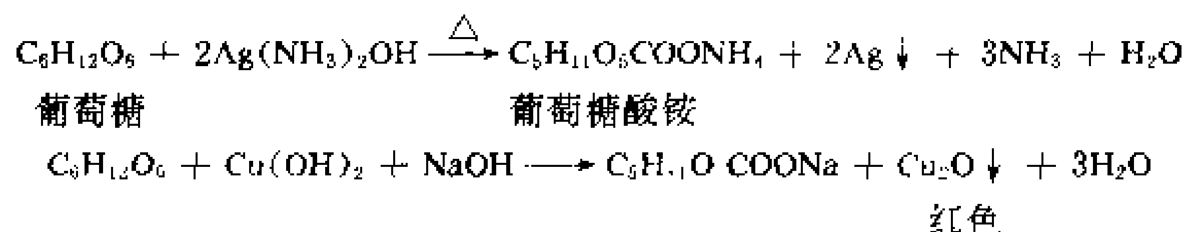
单糖分子中含有醛基的叫醛糖，含酮基的叫酮糖。按碳原子数目又可分为丙糖、丁糖、戊糖、己糖等。总之，单糖的种类很多，其中以葡萄糖和果糖最重要。下面以葡萄糖为例进行讨论。

一、葡萄糖的开链结构

葡萄糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6$，分子结构可通过下列反应来推断。

1. 银镜反应和斐林反应

葡萄糖能使硝酸银的氨溶液产生银镜；使斐林试剂生成红色 Cu_2O 沉淀。



$$C_6H_{12}O_6 + 2Ag(NH_3)_2OH \xrightarrow{\triangle} C_5H_{11}O_5COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

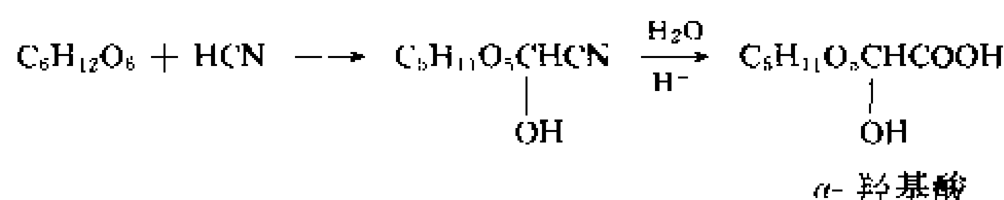
葡萄糖　　　　葡萄糖酸铵

$$C_6H_{12}O_6 + Cu(OH)_2 + NaOH \longrightarrow C_5H_{11}O_5COONa + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

红色

说明有一个醛基存在。

2. 与 HCN 反应



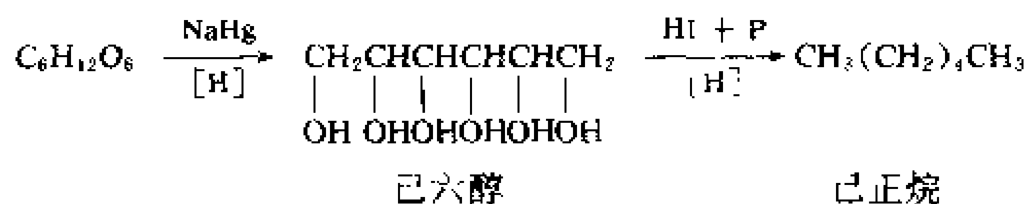
$$C_6H_{12}O_6 + HCN \longrightarrow C_5H_{11}O_5CH(OH)CN \xrightarrow[H^-]{H_2O} C_5H_{11}O_5CH(OH)COOH$$

α-羟基酸

进一步证明含有醛基。

3. 还原

葡萄糖经钠汞齐还原生成己六醇，再用强还原剂(如 HI+P)进一步还原，得到正己烷。



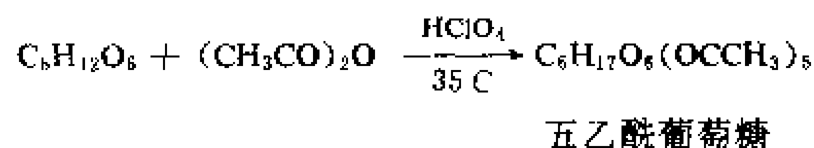
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[{[H]}]{NaHg} \underset{\text{OH OH OH OH OH OH}}{CH_2CHCHCHCHCH_2} \xrightarrow[{[H]}]{HI + P} CH_3(CH_2)_4CH_3$$

己六醇　　　　己正烷

可见，分子内的六个碳原子成直线排列。

4. 乙酰基化反应

葡萄糖与醋酐反应，生成五乙酰葡萄糖。

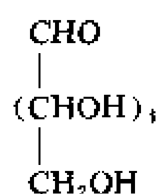


$$C_6H_{12}O_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[35\,C]{HClO_4} C_6H_{17}O_6(OCCH_3)_5$$

五乙酰葡萄糖

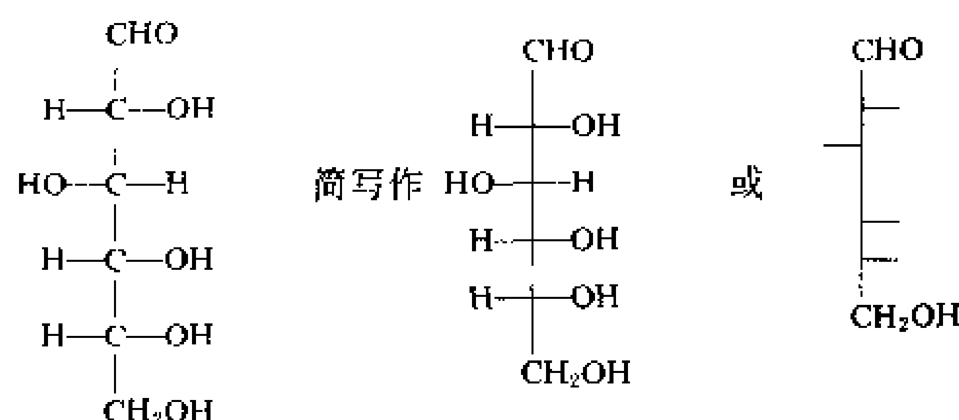
说明分子内有五个羟基。

以上事实说明葡萄糖分子的结构为：

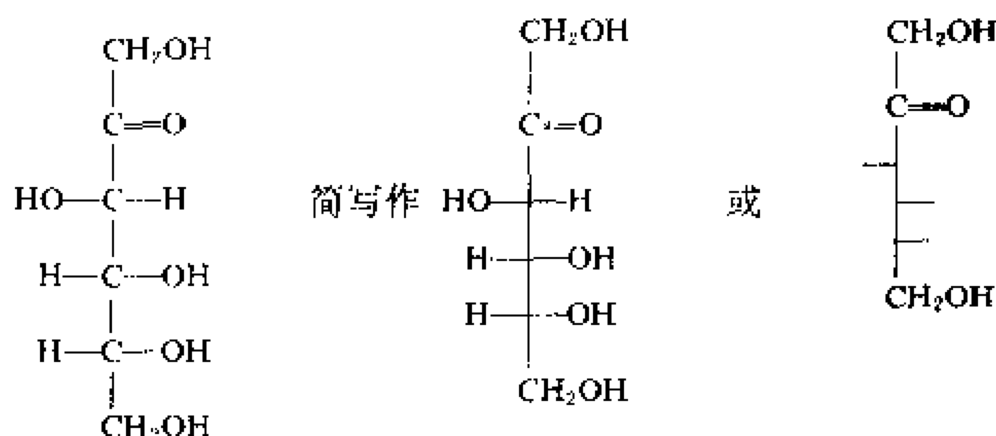


$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

葡萄糖是一个直链五羟基醛，含有四个不同的手性碳原子，应有 $2^4=16$ 个对映异构体，其中八个为 D-构型，八个为 L-构型。D-(＋)-葡萄糖只为其中之一。其构型可表示如下：



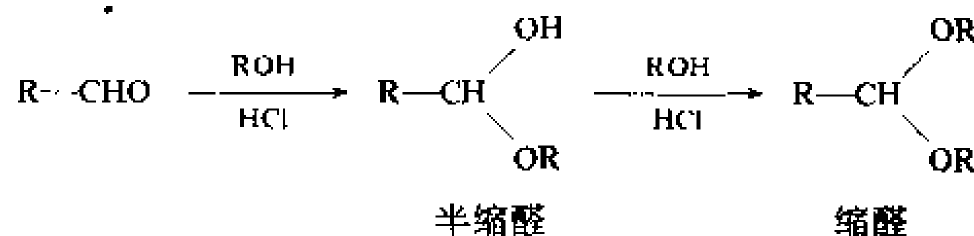
同理可证明 D-(－)-果糖的构型为：



以上研究证明，单糖具有多羟基醛或酮的结构。

二、葡萄糖的环状结构

葡萄糖的大多数性质都可用上述开链结构来说明，但更深入研究，发现开链结构并不能完全说明问题。例如，葡萄糖分子含有四个手性碳原子，应该具有一定的旋光性，但葡萄糖溶液的旋光性会逐渐改变（这种旋光度改变的现象叫做变旋现象）。为什么？又如，葡萄糖具有醛基，理应和两分子醇形成缩醛。例如：

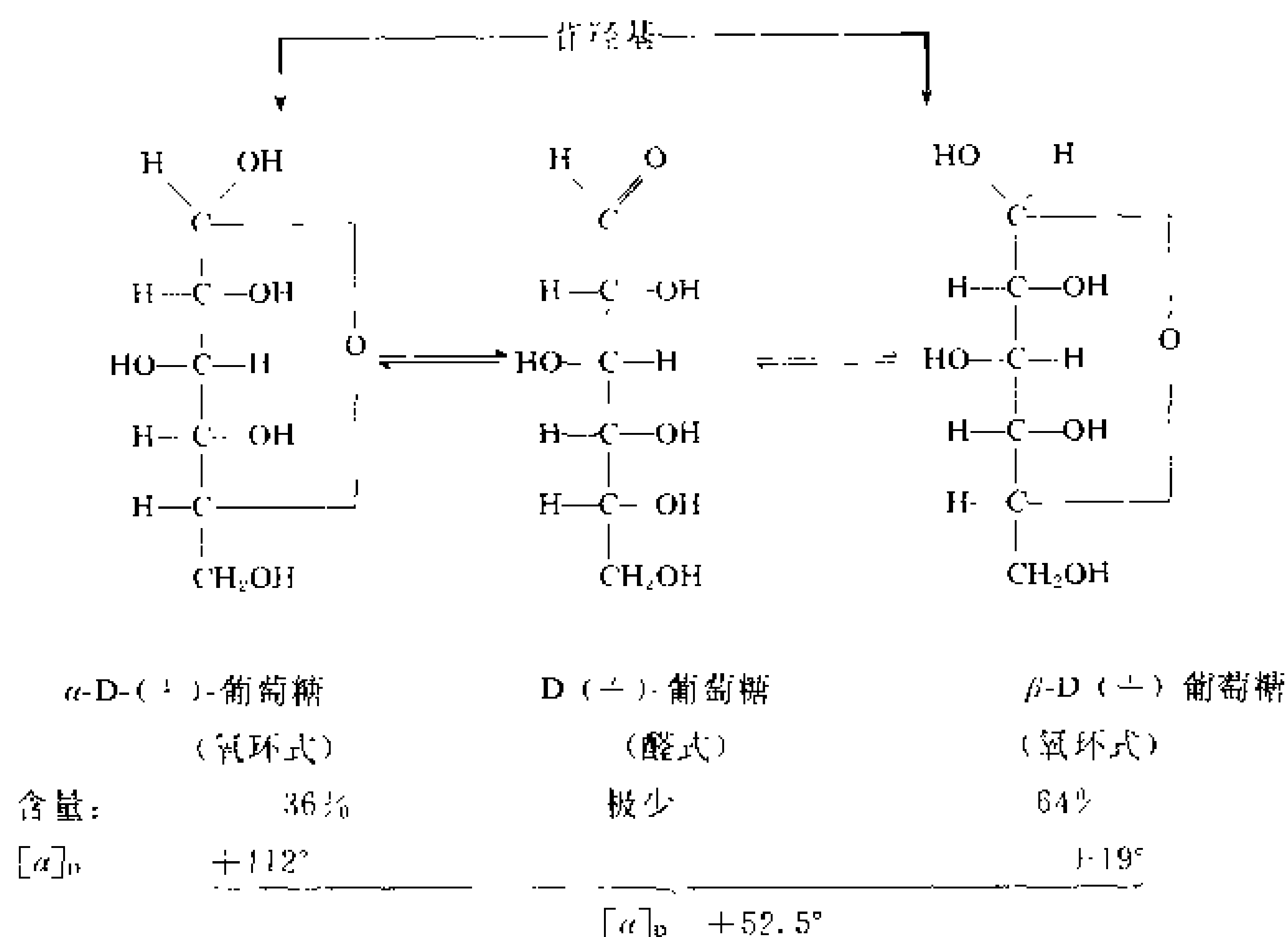


但实际上，葡萄糖分子只能与一分子醇作用就生成具有缩醛性质的苷。为什么？

这些问题可用葡萄糖分子的环状结构来说明。

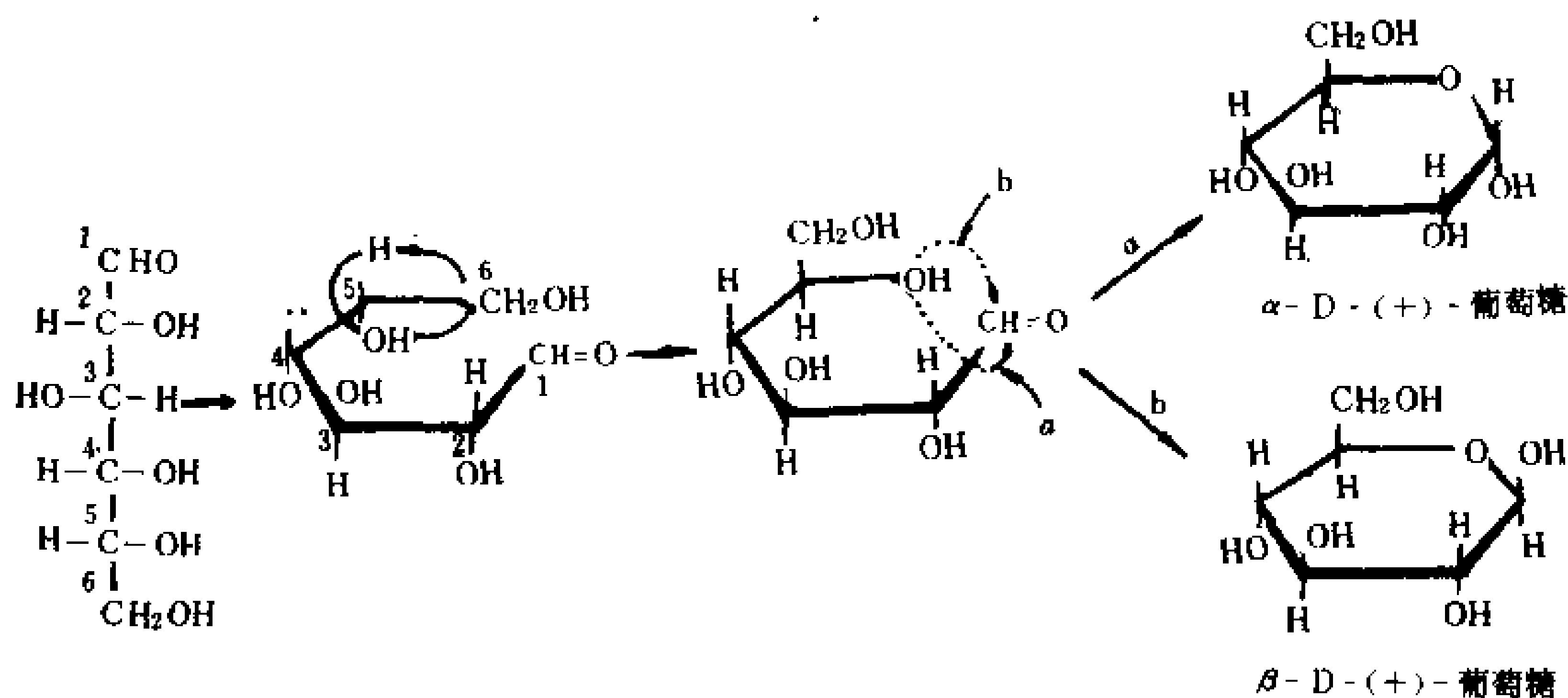
葡萄糖分子内同时含有一个醛基和多个醇羟基。既然醇羟基可以和醛基作用，生成半缩醛和缩醛，那么，葡萄糖分子内的醛基和适当位置的羟基也应当能发生作用，生成环状半缩醛。经 X 光衍射分析证明，葡萄糖分子中确实存在氧环结构。一般是 C_5 上的羟基与醛基相作用，生成半缩醛。因而形成了一个新的手性碳原子（C_1）。C_1 上的羟基叫半缩醛羟基，亦称苷羟基。对 C_1 来说，就可以有两种构型。这两种构型中，C_1 上的羟基与 C_5（即决定糖的构型的碳原子）上的羟基处于同侧的叫 α 型，C_1 和 C_5 上的羟基处于异侧的叫 β 型。

虽然 α 型和 β 型两种葡萄糖都能各自呈稳定的固态存在，但在水溶液中，它们都与开链式结构互相逐渐转化，在逐渐互相转化的过程中，α 型和 β 型的含量也在逐渐变化，溶液的比旋光度也随之改变，直到建立了动态平衡，此时溶液的组成固定，比旋光度也固定了。这就说明了葡萄糖的变旋性。此种关系可表示如下：



也可用氧环式结构说明葡萄糖的成苷反应。

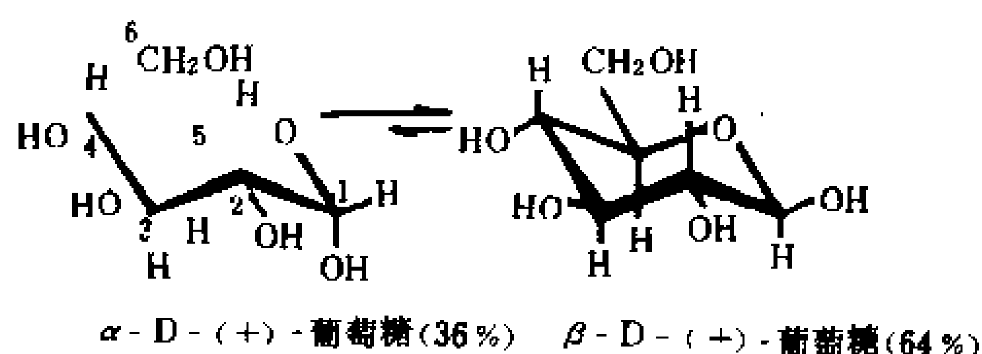
以上是用费歇尔投影式表示的单糖环状结构，它不反映各个基团在空间的相对位置，所以常用透视式[或叫哈武斯(Haworth)式]来表示。开链式转变成氧环式时，C_4 式 C_5 之间的键必须旋转适当的角度，以便形成半缩醛结构。成环时，C_5 羟基氧可从羰基所在平面的上面(a)或下面(b)进攻羰基碳，因此，C_1 上新形成的苷羟基，可以在环平面的上面或下面，如下所示：



在哈武斯式中，将碳环表示为垂直于纸面，粗线表示朝前面的键，细线表示朝后面的键，氧原子写在右上角，于是原来费歇尔式的羟基在左边的，处于环平面上方，右边的处于下方。C_1 上新形成的苷羟基在环平面下方的叫 α-D-(+)-葡萄糖；在环平面上方的，叫 β-D-(+)-葡萄糖。

透视式虽然比费歇尔投影式更合理，可是，这个非芳香族化合物的成环原子并不在同一平

面内，而是和环己烷一样，应该有椅式和船式两种构型。在糖的吡喃* 环中，氧原子的电负性较大，并且环上的取代基也各不相同，彼此间的影响较复杂，所以糖和环己烷的构象应有所不同。糖的船式构象极不稳定，只有椅式构象能稳定存在。因此，D-(+)-葡萄糖较确切的结构应如下表示：



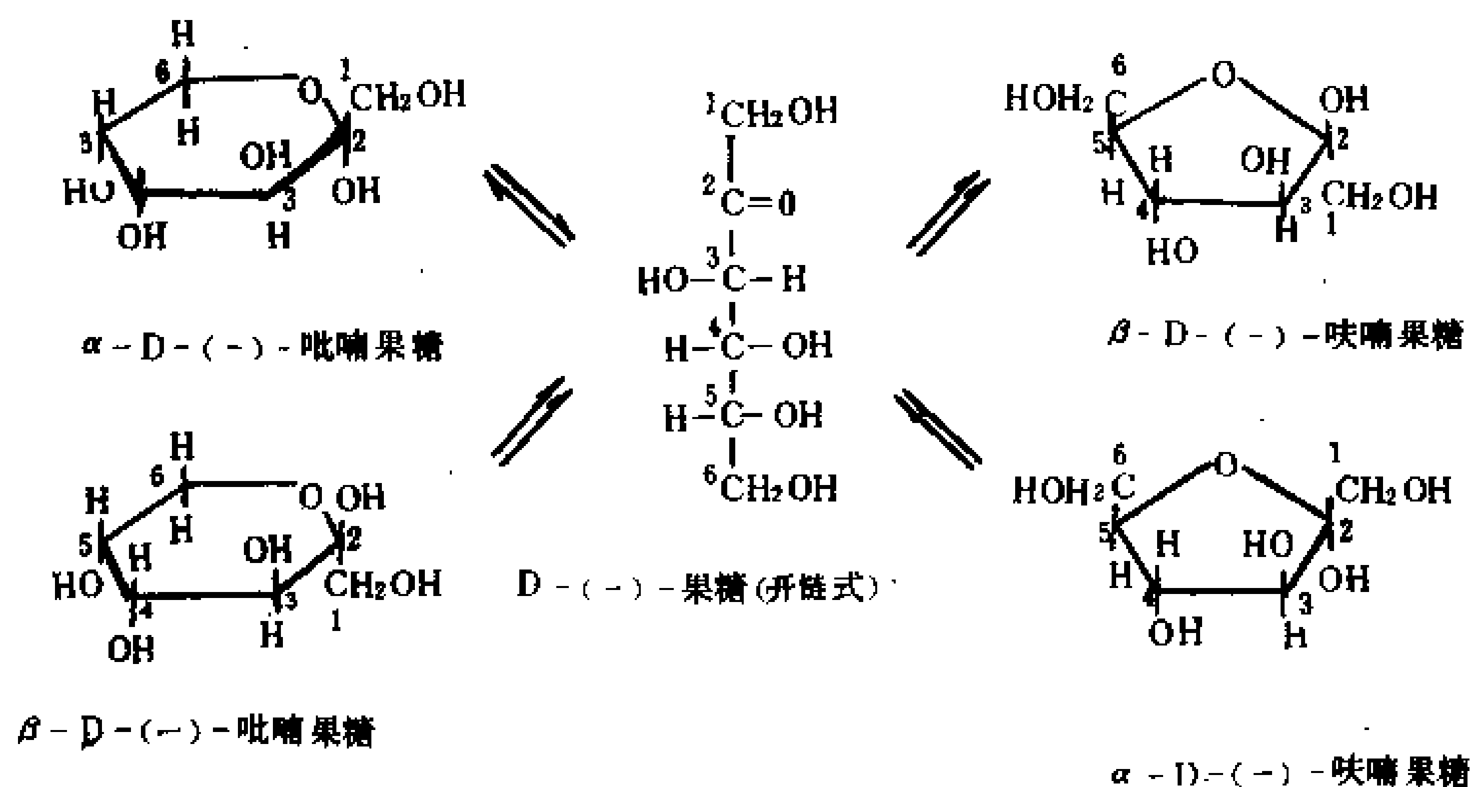
α-D-(+)-葡萄糖(36%)　β-D-(+)-葡萄糖(64%)

从上可以看出，α-D-(+)-葡萄糖分子的苷羟基处在 a 键上，离 C_2 上的羟基较近，比较拥挤。而 β-D-(+)-葡萄糖的苷羟基处在 e 键上，离 C_2 上的羟基较远，所以比较稳定。这也可能是在所有天然界的糖中，β-D-(+)-葡萄糖存在最多的原因之一。

投影式和哈武斯式虽然更接近真实情况，但书写起来很不方便，所以除必要时外，还是常用普通结构式表示。

三、果糖的结构

果糖的分子式也是 $C_6H_{12}O_6$，为一酮糖，羰基在 C_2 上。果糖分子内有三个不相同的手性碳原子，所以应该有 $2^3=8$ 个对映异构体。果糖也有开链式和氧环式结构：



也有 α-型和 β-型两种差向异构体，在水溶液中同样存在环式和开链式的互变平衡，所以也有

---

* 含有与杂环化合物吡喃 相当的六员环，所以也把六员环形的糖叫吡喃糖。

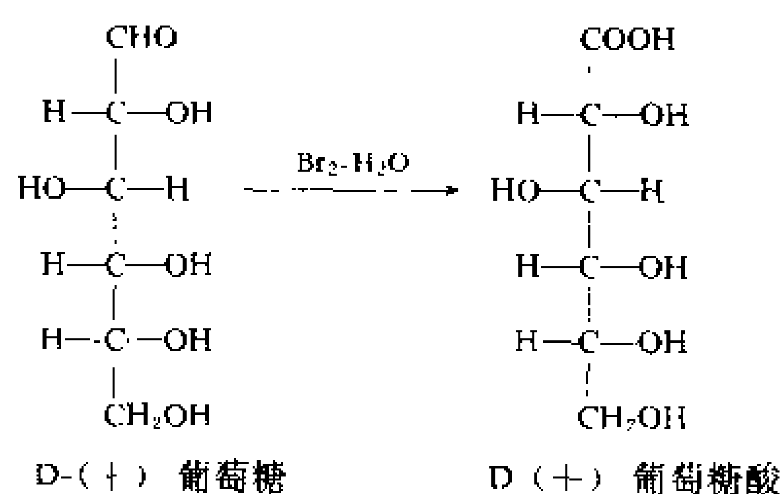
变旋现象。不过游离的 D-(−)-果糖具有 δ-氧环式结构，叫作吡喃果糖*。但当它形成糖苷时，常变成五员环的衍生物。因此，果糖在溶液中，可能存在着上列五种构型即酮式、吡喃环的 α 型和 β 型及呋喃环的 α 型和 β 型。此种平衡是在开链式和环式之间形成的，所以这是环-链互变异构现象的例子之一。

10-4 单糖的性质

葡萄糖和果糖都有旋光性。葡萄糖为右旋糖，是白色结晶，易溶于水；果糖是左旋糖，难于结晶，一般为粘稠液体，易溶于水，甜味比葡萄糖大得多。

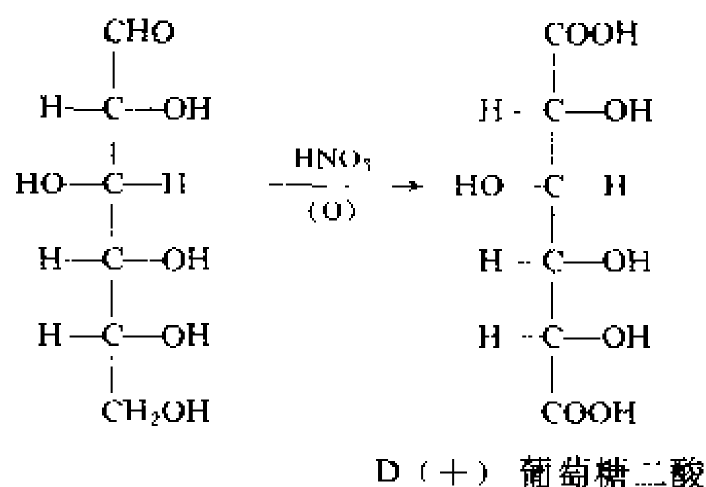
前面证明单糖结构时，已介绍了一些化学性质，如酰化反应，还原反应等。下面着重介绍单糖的一些特殊反应。

一、氧化



D-(+) 葡萄糖　　D(+) 葡萄糖酸

如用硝酸一类强氧化剂，则其伯醇基也被氧化成羧基，生成葡萄糖二酸。



D(+) 葡萄糖二酸

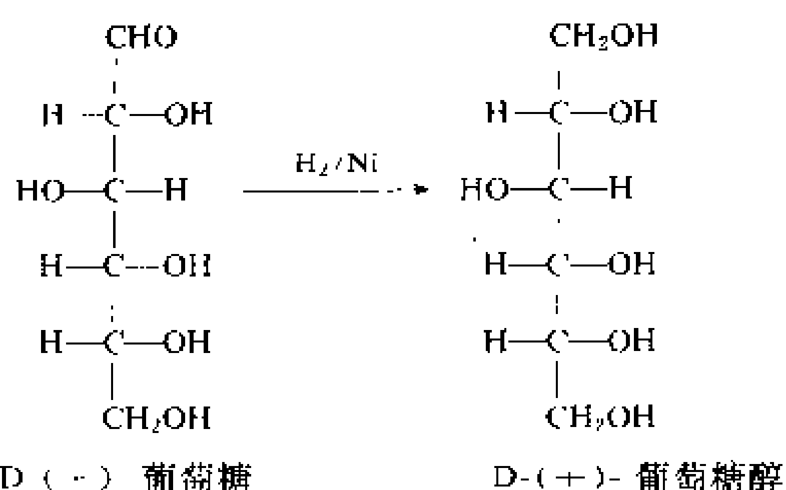
酮糖不能被溴水氧化，所以可用溴水来区别葡萄糖和果糖。

二、还原

单糖可用还原剂或催化加氢法还原成糖醇。

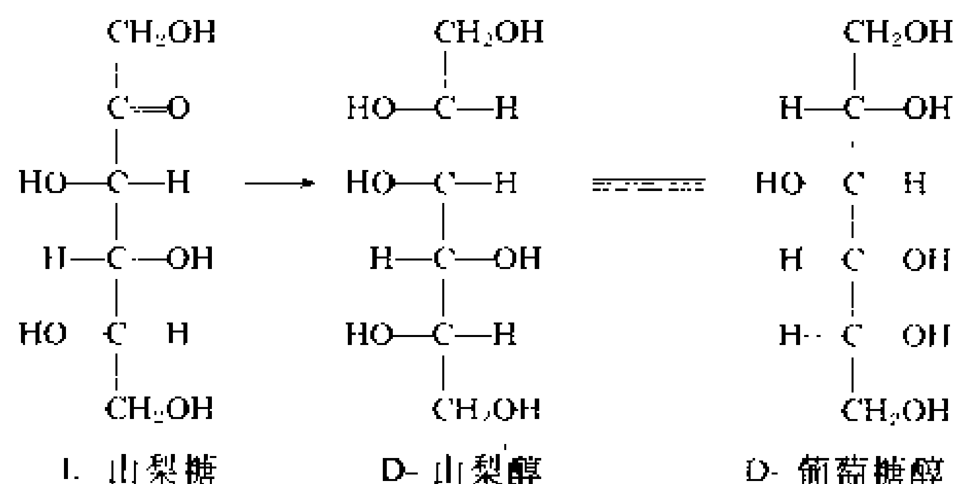
---

* 它和杂环化合物的呋喃 (五员含氧环) 环相当，所以把五员环形的糖叫作呋喃糖。



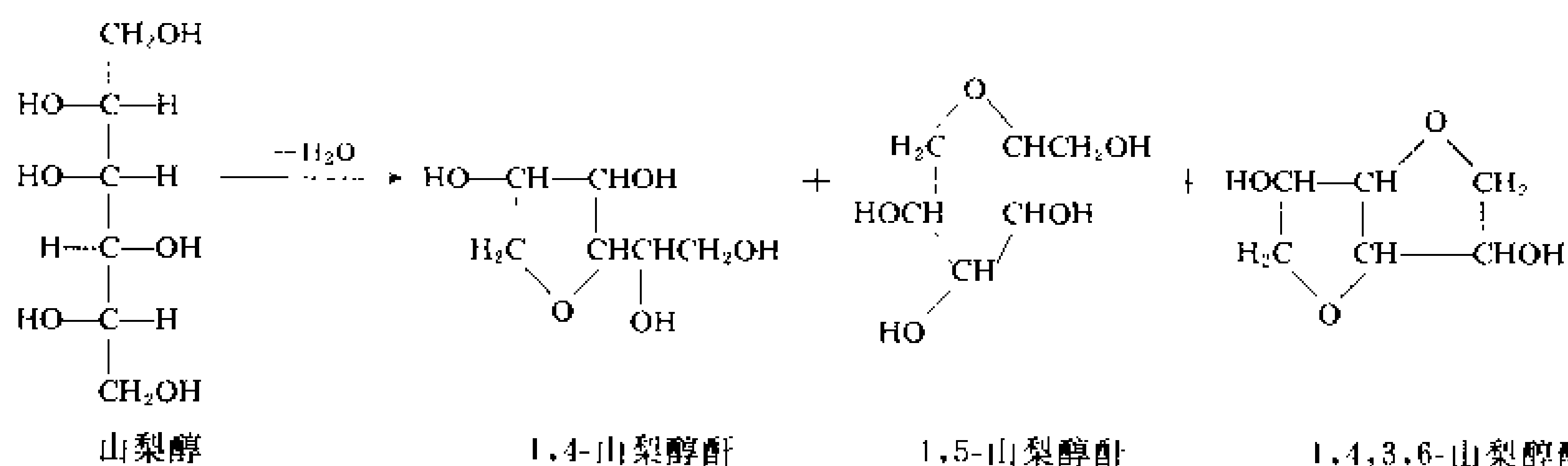
D-(-)-葡萄糖　　　　D-(+)-葡萄糖醇

D-葡萄糖醇又叫 D-山梨醇，这是因为由 L-山梨糖还原后也能得到它的缘故。



L-山梨糖　　　D-山梨醇　　　D-葡萄糖醇

山梨醇在酸性条件下，容易在分子内适当的羟基之间发生脱水反应，生成几种山梨醇酐*的混合物。



山梨醇　　　1,4-山梨醇酐　　　1,5-山梨醇酐　　　1,4,3,6-山梨醇酐

山梨醇酐分子中的羟基可以发生酯化、醚化、脱水等反应。从而得到司盘型和吐温型两种非离子表面活性剂。

三、与碱作用

单糖与浓碱共热，首先变黄，然后成棕色，最后发生树脂化。但在稀碱溶液或与吡啶、喹啉等共热，则发生另一种异构化反应。例如 D-(+)-葡萄糖用稀碱处理，就得到 D-(+)-葡萄糖、D-(+)-甘露糖和 D-(—)-果糖三种物质的平衡混合物。如果用果糖作上述处理，也可得到同样结果。其详细的反应机理还未确定，一般认为是通过碱催化下的酮式和烯醇式互变来实现的。

果糖虽然是酮糖，但能发生斐林反应和银镜反应，就是因为试剂中的碱催化了互变异构而生成了醛基的缘故。

* 这是有些专业书中的叫法，实际上应该是多羟基醚。

CHO
H—C—OH ⇌(OH⁻) CHOH ‖ C—OH ⇌ D-(+)-甘露糖（CHO, HO—C—H）
⇌ D-(−)-果糖（CH_2OH, C=O）



D-(+)-葡萄糖　　　烯醇式

四、成脎反应

醛糖和酮糖都能与苯肼作用生成苯腙。如用过量的苯肼，则可生成不溶于水的结晶，称为脎。各种糖的脎有其特有的熔点和晶形，成脎所需的时间也不相同，所以这是鉴别糖的重要反应。

D-(+)-葡萄糖		D-(+)-葡萄糖苯腙		D-(+)-葡萄糖脎
CHO		$CH{=}N{-}NHC_6H_5$		$CH{=}N{-}NHC_6H_5$
H—C—OH	$\xrightarrow[-H_2O]{C_6H_5NHNH_2}$	H—C—OH	$\xrightarrow[-C_6H_5NH_2,\ -NH_3]{2C_6H_5NHNH_2}$	$C{=}N{-}NHC_6H_5$
HO—C—H		HO—C—H		HO—C—H
H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH
H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH



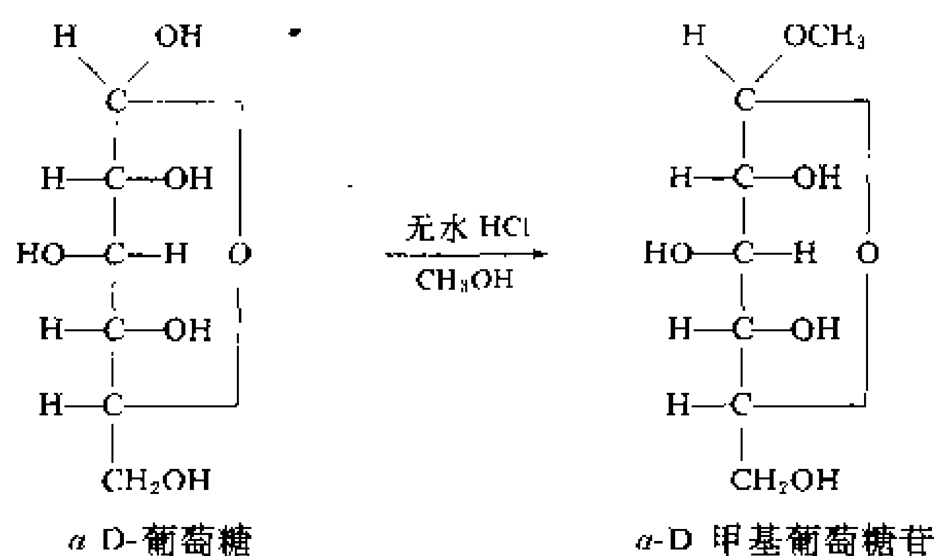
D-(−)-果糖		D-(−)-果糖苯腙		D-(−)-果糖脎
CH_2OH		CH_2OH		$CH{=}NNHC_6H_5$
C=O	$\xrightarrow[-H_2O]{C_6H_5NHNH_2}$	$C{=}NNHC_6H_5$	$\xrightarrow[-C_6H_5NH_2,\ -NH_3]{2C_6H_5NHNH_2}$	$C{=}NNHC_6H_5$
HO—C—H		HO—C—H		HO—C—H
H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH
H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH

因为这两种糖的差别只在于 C_1 和 C_2 上，但成脎后，这唯一的差别也消失了，生成同一种脎。所以若已知其中之一的构型，便可由此推出另一种糖的 C_3、C_4 和 C_5 的构型。还可利用成脎反应把醛糖转变为酮糖。例如：

醛糖		醛糖脎		邻酮醛糖（osone）		酮糖
CHO		$CH{=}NNHC_6H_5$		CHO		CH_2OH
CHOH	$\xrightarrow{C_6H_5NHNH_2}$	$C{=}NNHC_6H_5$	$\xrightarrow[水解]{HCl}$	C=O	$\xrightarrow{Zn\text{-}HAC}$	C=O
$(CHOH)_3$		$(CHOH)_3$		$(CHOH)_3$		$(CHOH)_3$
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH

五、成苷

糖分子中的苷羟基与其它含羟基的化合物如醇、酚等形成的缩醛叫糖苷，或称配糖体。例如葡萄糖与甲醇在无水 HCl 存在下，可以生成甲基葡萄糖苷。



α D-葡萄糖　　　α-D 甲基葡萄糖苷

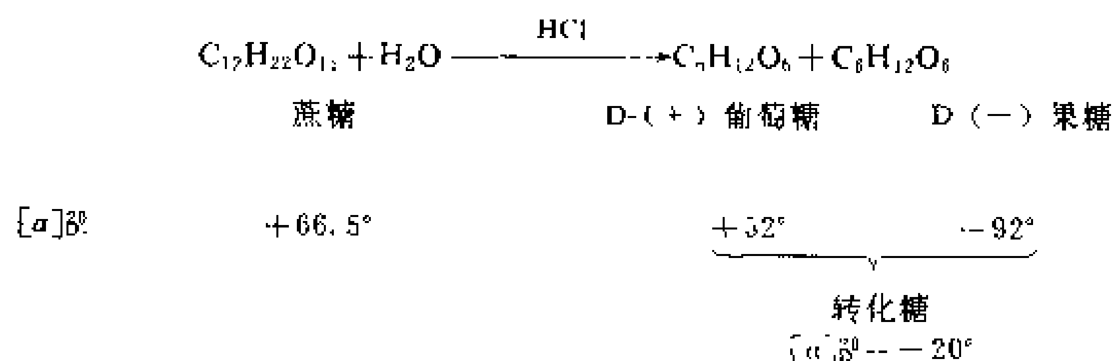
缩醛很稳定，所以糖苷也较稳定。在水溶液中，不能再转变为开链式。因此，糖苷没有变旋现象和还原性，也不能与苯肼作用成脎等。单糖在自然界大多以糖苷形式存在。

10-5 贰糖

两分子的单糖以苷的形式相互结合成的化合物叫做贰糖。贰糖能水解生成两分子的单糖，它可分为还原糖和非还原糖两种。

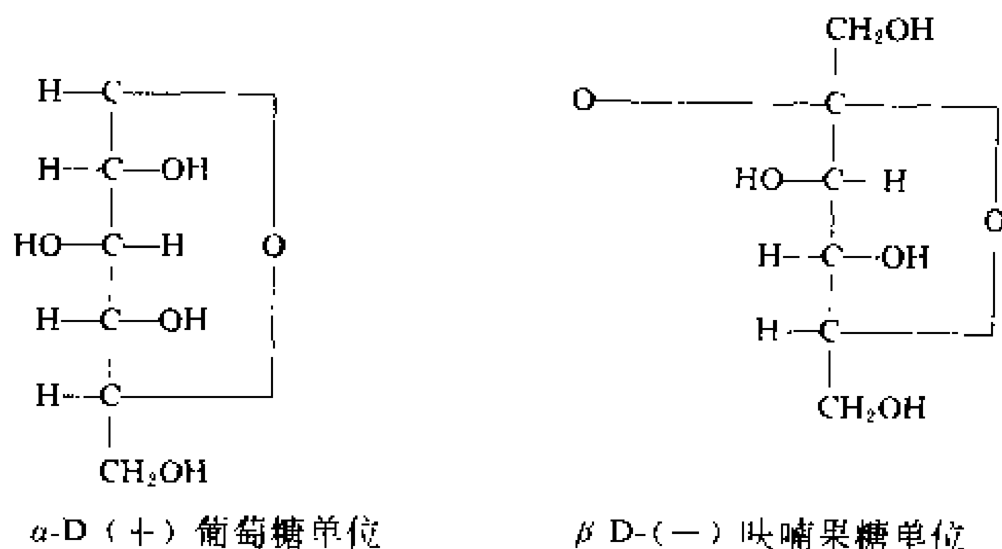
一、蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$

蔗糖就是日常食用的白糖、红糖或砂糖，能水解成为等分子数的D-(+)葡萄糖和D-(－)-果糖的混合物。



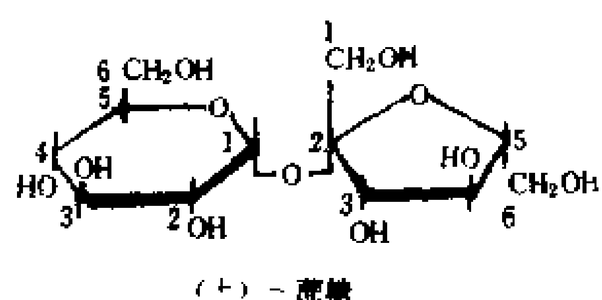
蔗糖为右旋糖，但其水解混合物由于D-(－)-果糖的比旋光度(－92°)大于D-(+)-葡萄糖(+52°)而显左旋性。因此，其水解混合物称为转化糖。

蔗糖为非还原糖，不能还原斐林试剂，不能生成肟或脎，也不能发生变旋作用，这些都说明蔗糖分子里没有葡萄糖的醛基和果糖的酮基。可见蔗糖是由一分子α-D-(+)-葡萄糖的苷羟基与一分子β-D-(－)-呋喃果糖的苷羟基共同脱去一分子水而成的。



α-D(+)葡萄糖单位　　β D-(－)呋喃果糖单位

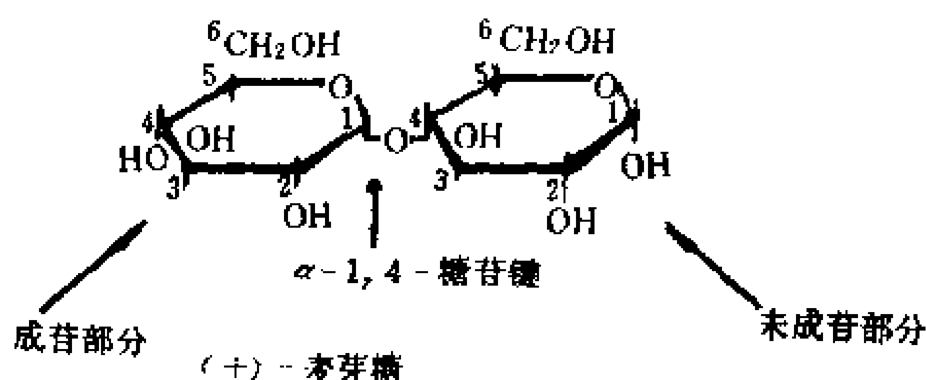
写成透视式：



(+)-蔗糖

二、麦芽糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$

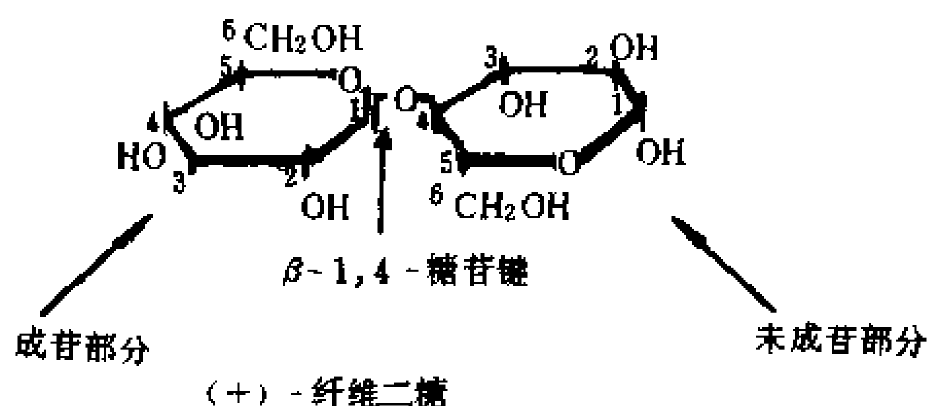
麦芽糖为白色结晶固体，熔点160—165℃，溶于水，比旋光度为+136°，麦芽糖能形成肟和脎，能还原斐林试剂，被称作还原糖。在酸性条件下水解，生成两分子D-(+)-葡萄糖。由此可见，麦芽糖分子中至少含有一个自由的醛基。实际上，麦芽糖可看作是一个葡萄糖分子的苷羟基和另一葡萄糖分子中C_4上的羟基缩水而成的。



(+)-麦芽糖

三、纤维二糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$

纤维二糖为纤维素的结构单位，它是由两分子D-(+)-葡萄糖通过β-1,4-糖苷键结合而成的。具有还原性。与麦芽糖相比，所不同的只在于纤维二糖为β-1,4糖苷键，而麦芽糖则为α-1,4-糖苷键。



(+)-纤维二糖

10-6 多糖

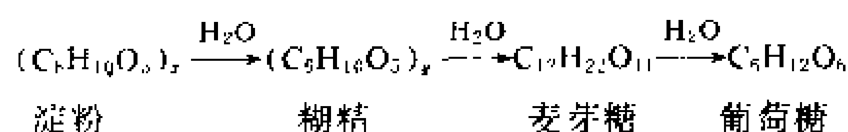
多糖是单糖的多聚体，广泛存在于自然界，常见的多糖如淀粉、糊精、纤维素等。与单糖贰糖不同，多糖一般不溶于水或仅在水中形成胶体溶液，无甜味。

一、淀粉和糊精

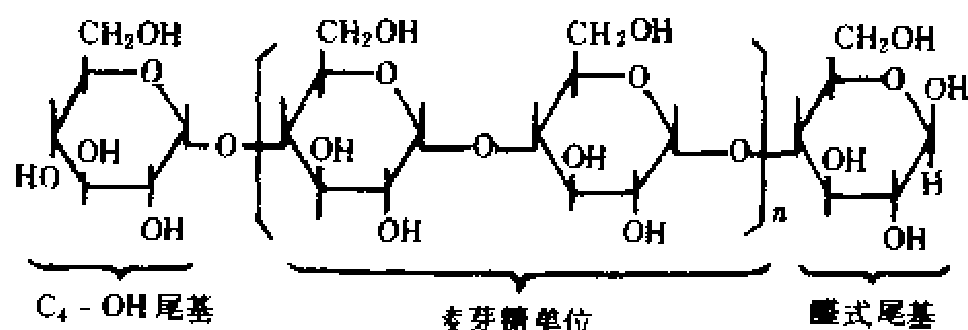
淀粉大量存在于植物的茎、块根和种子中。一些常见植物的含淀粉量分别为：玉米62—65%、小麦57—75%、马铃薯12—14%、白薯13—38%等。工业上就是用它们制取淀粉。

从结构上讲，普通淀粉是由直链型和支链型两种淀粉组成的，前者约占10—20%，后者约占80—90%。直链淀粉溶于热水，遇碘变成蓝色，分析化学上常用它来制备指示剂。**支链淀粉**

不溶于水，与热水作用则膨胀而成糊状，遇碘变成紫色。这两种淀粉都能水解，最终产物都是D-(+)-葡萄糖。其水解过程大致如下：



直链淀粉的结构可表示如下：



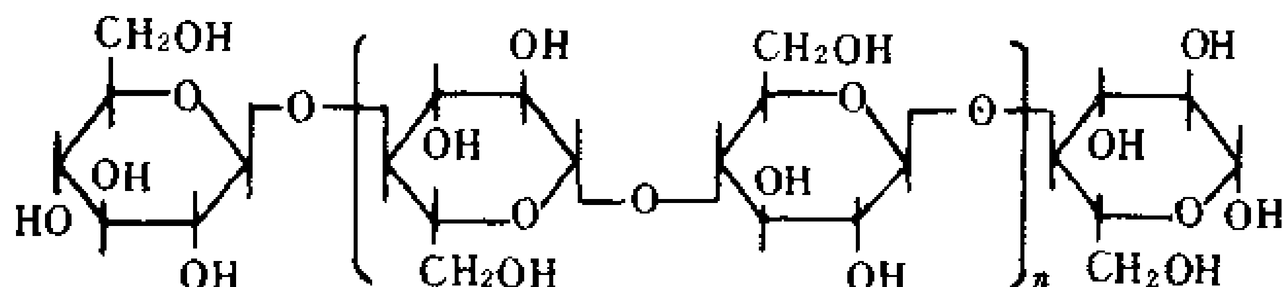
糊精为白色粉末，可溶于冷水，水溶液有粘性，可作粘合剂。

淀粉和糊精都有絮凝作用，都可作泥浆处理剂。

二、纤维素及其重要衍生物

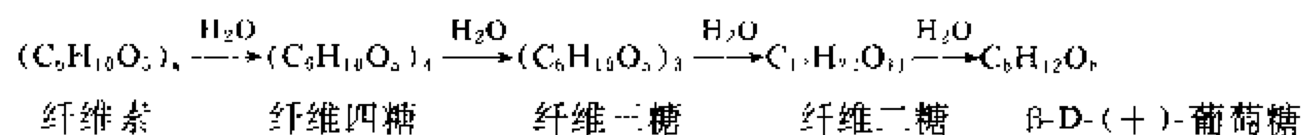
1. 纤维素$(C_6H_{10}O_5)_x$

是构成植物细胞膜的基本物质，也存在于某些动物组织中，它是分布最广的有机化合物之一。主要来源是棉花(几乎全是纤维素)、亚麻(约含80%)和木材(一般含40—50%)，分子量比淀粉大得多，如棉纤维约57万，苎麻纤维184万。其结构如下：



纤维素(由β-D-(+)葡萄糖以β-1,4苷键结合)

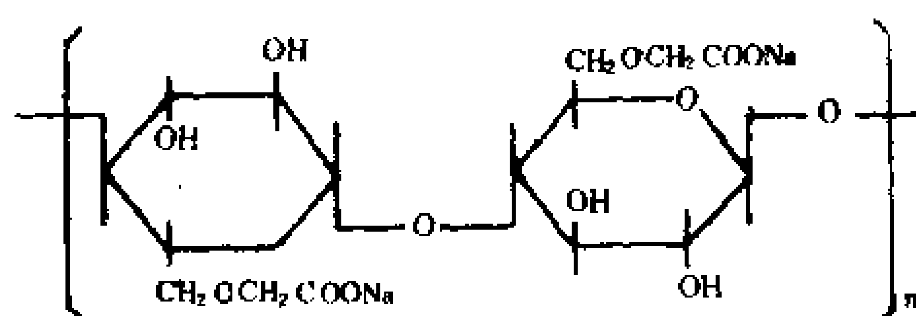
纤维素为白色固体；不溶于水，也不溶于有机溶剂，能溶于氢氧化铜的氨溶液中，加酸又重新沉淀出来。铜氨人造丝就是利用这一原理制成的。无还原性，纤维素很难水解，一般在浓酸中或稀酸加压下进行。其水解过程可表示如下：



人不能消化吸收纤维素，但食草动物却可以，这是因为食草动物的消化道，可分泌出纤维水解酶，而人没有这种酶分泌。

2. 纤维素的重要衍生物

(1) 钠羧甲基纤维素(Na-CMC)　用化学方法在纤维素分子中引入较强的水化基，可以得到水溶性纤维素衍生物。钠羧甲基纤维素就是其中之一，其结构如下：



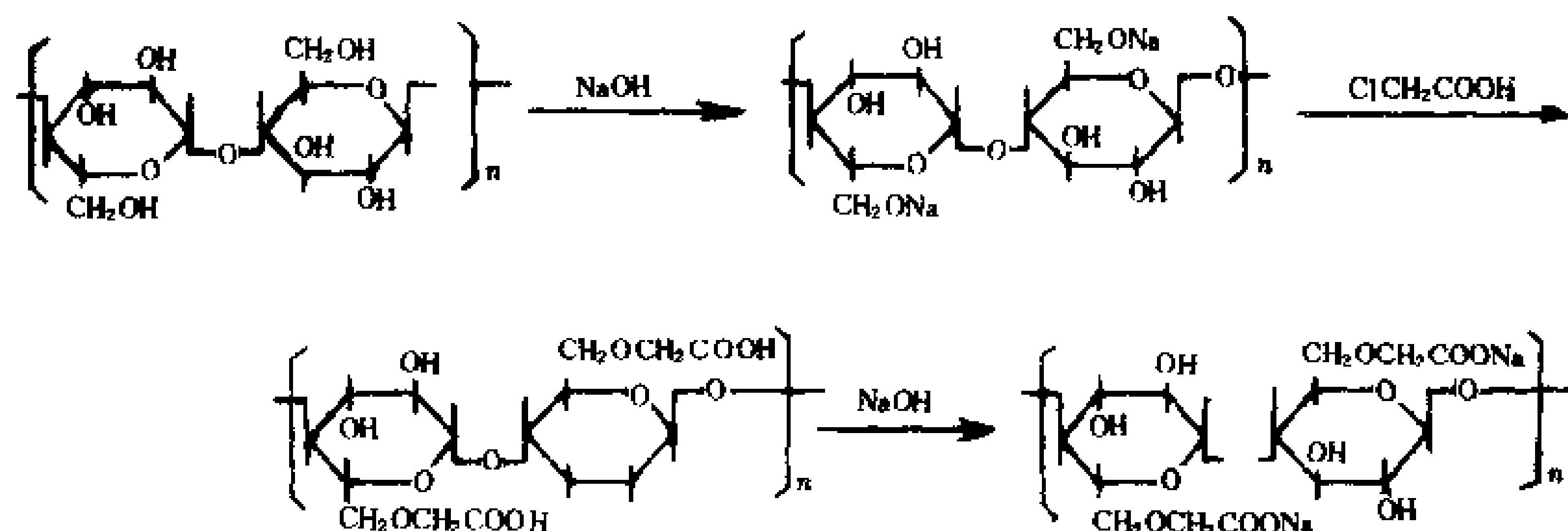
式中n叫做钠羧甲基纤维素的聚合度。一般处理泥浆用的n为200—600左右。聚合度n是决定钠羧甲基纤维素水溶液粘度的主要因素。在同样条件(如浓度、温度、电解质等)下,聚合度越高,粘度越大。一般根据其溶液的粘度分成高粘度、中粘度和低粘度三种类型。在泥浆工作中,高粘度型适用于作低固相泥浆的悬浮剂和封堵剂。低粘度型用于作加重泥浆的降失水剂。中粘度型适用于一般泥浆。

纤维素分子中的每个葡萄糖链节上的三个羟基氢,理论上都可被钠羧甲基取代,所以Na-CMC的最大取代度为3。取代度越大,水溶性越好。一般用作泥浆处理剂的CMC取代度为0.8—0.9效果较好。

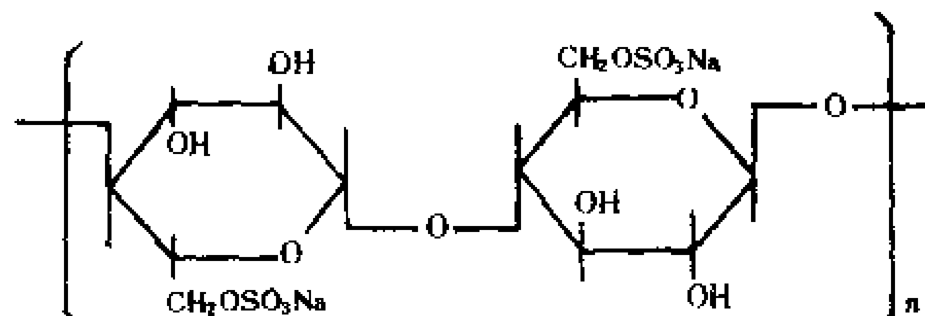
Na-CMC在钻井泥浆中可起降失水作用。它在泥浆中离解成的长链多价负离子除了能起水化作用外,还可与粘土颗粒边沿上的铝离子产生静电引力,大分子链节上的羟基和土粒表面的氧形成氢键等,使羧甲基纤维素吸附在土粒表面上,且形成水化层。细土粒还能把几条大分子链连接起来,形成网架结构,从而避免土粒间的彼此接触,起到了保护作用。使土粒的聚结稳定性大大提高,有利于保持和提高细土粒的含量,形成致密的泥饼,降低失水。

总之,Na-CMC为一种抗盐、抗温能力较强的降失水剂,有一定的抗钙能力。还有增粘作用,适用于配制海水泥浆、饱和盐水泥浆和钙处理泥浆等,目前应用很广。

钠羧甲基纤维素的制法:



(2) 钠纤维素硫酸酯



钠纤维素硫酸酯能溶于水成粘稠液体。可作为高矿化度泥浆的处理剂。

第十一章　高聚物概论

高聚物(高分子化合物)普遍存在于自然界，如棉、麻、毛、丝等天然高分子材料，以及硫化橡胶、硝化纤维等改性的天然高分子材料。本世纪初出现了人工合成的高分子化合物(即合成材料)。由于合成材料的原料丰富、制作方便，容易加工成型，适于工业生产。高聚物具有质轻、强度高、耐化学性能好、电绝缘性能良好等优点。目前合成材料已成为现代工业、农业、国防、科学技术及人民生活所必不可少的材料。在钻探专业方面、人们也尝试着利用某些合成材料作为泥浆处理剂、护壁堵漏材料等，并已取得了某些成果。

高分子化学是在有机化学、物理化学等学科的基础上发展起来的。高分子化学是研究高分子化合物的合成原理、性质及其结构的一门科学。虽然"高分子化学"创立不久，但其发展速度很快。尤其是近年来，不少新的合成材料相继问世，一系列新的高聚物品种不断涌现，其应用范围更加扩大。随着人类社会和科学技术的进步，高分子化学和高分子合成材料工业的发展将是不可估量的。

11-1　高聚物的基本概念

一、什么叫高分子化合物

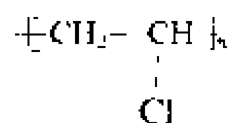
高分子化合物又叫高聚物。一般说来是指分子量在10^4以上的、主要以共价键结合的化合物。但分子量"一万"却不是一个绝对的界限，还要考虑具体情况。若某化合物其分子量不足一万，但它已具备了高聚物的特性，如具备了一定的机械强度、可加工成型等，也应属于高分子化合物。分子量"一万"这个数字仅仅是个大概值，如聚碳酸酯分子量在11 000方具备高聚物特性，而聚氯乙烯分子量在5 000以上便具备高聚物特性。但总的看来，高分子化合物与低分子化合物的主要区别在于高分子化合物具有较高的分子量。

二、高聚物的单体、链节、聚合度

高分子化合物是由一种或几种低分子化合物合成的。人们把合成高聚物的低分子化合物，称为高聚物的单体。如聚氯乙烯由氯乙烯合成的，所以氯乙烯称为聚氯乙烯的单体。

虽然高聚物的分子量很大，但其分子大都由许多相同的基本结构单元重复组成。组成高分子的每一个基本结构单元称为链节，如聚氯乙烯的分子式可表示为：

$$\left[CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

式中括号内的  是重复结构单元，又称聚氯乙烯的链节，它的分子组成与作为单

体的氯乙烯 $CH_2=CHCl$ 是相同的。其链节的原子量之和(62.5)也是单体的分子量。式中括号右角下的 n 是重复单元的数目，即链节数，又称为聚合度，一般用 DP 或用 n 表示。如 $n=2\ 000$，就是说一个聚氯乙烯大分子链由 2 000 个氯乙烯链节重复而成，这个大分子的分子量是 2 000×62.5=125 000。可见高聚物的分子量 M 是链节的分子量(M_0)与聚合度的乘积。

$$M=M_0\cdot DP \qquad 或\ DP=M/M_0$$

三、高聚物的平均分子量及分子量分布

高聚物的物理性质与分子量有关。一般说来，高聚物的分子量在一千左右时就具备了起码的力学强度，而随着分子量的增加其力学强度也增高，最终达到一个终止值。即分子量达到该值时，力学强度也达到了最高值。分子量再增高，力学强度增高则不明显了，反而会给高聚物的加工成型带来困难。因此，了解高聚物的分子量，控制其大小是高分子科学重要的研究内容。

低分子化合物分子量是固定的，而高聚物则不然，它们是由分子量不等的同系物组成。因此，通常所说的高聚物的分子量都是指具有统计意义的平均分子量。统计的方法不同，平均分子量值也不一样。常用数均分子量 $\overline{M}_n$ 来表示，数均分子量是根据高聚物溶液的冰点下降、沸点上升、渗透压下降或端基滴定等方法测定的。

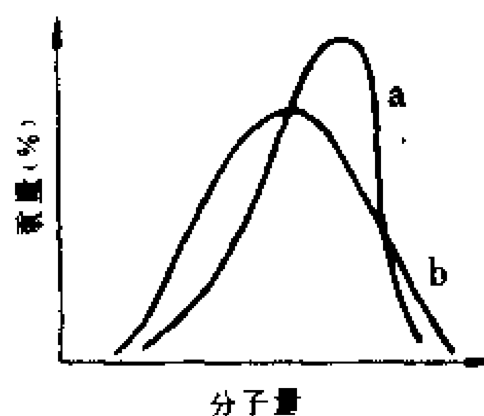


图 11-1　高聚物分子量分布曲线

人们把高聚物分子量大小不一的特性叫做"多分散性"，平均分子量相同的高聚物其分子量分布不一定相同。分子量分布情况也直接影响到高聚物的物理性质。常用沉淀分级、溶解分级等方法测定分子量分布。将测定结果作图，如图 11-1。曲线 a 表明某高聚物分子量分布较窄，曲线 b 表明某高聚物分子量分布较宽。

由于用途和成型方法不同，对高聚物的平均分子量及分子量分布的要求也不同。如合成橡胶在硫化前一般控制其分子量在 2×10^5 左右；锦纶 66 分子量在 $1.5\times10^4\sim2.3\times10^4$ 之间，腈纶分子量在 $2.5\times10^4\sim8\times10^4$ 之间，塑料分子量介于橡胶和纤维之间。对分子量分布的要求则是用于合成纤维的要窄些，用于吹塑成型的塑料则要宽些。因为分子量分布较宽的高聚物中，低分子量组分的流动性较大，使整个高聚物的柔韧性增大，热塑成型时流动性较好，对注塑或吹塑都有利。一般来说，选择适当的合成工艺和聚合方法，可以获得符合要求的高分子材料。

11-2　高聚物的命名

一、通俗命名法

它是以组成高聚物的单体名称来命名的，即用"聚"字加单体名称命名。如以乙烯为单体合成的高聚物叫"聚乙烯"；以氯乙烯为单体合成的高聚物叫"聚氯乙烯。"若以两种单体通过官能团之间的化学反应合成的高聚物，如对苯二甲酸与乙二醇经酯化反应生成的聚酯叫"聚对苯二甲酸乙二(醇)酯"。以己二胺和己二酸为单体经化学反应合成的聚酰胺叫"聚己二酰己二胺"。

二、以原料名称命名

在原料的简称后加"树脂"，如以苯酚和甲醛经化学反应生成的高聚物叫"酚醛树脂"，以尿素和甲醛为原料合成的聚合物叫"脲醛树脂"等。

三、习惯名称和商品名称

人们对普遍使用的高聚物，经常采用习惯名称或商品名称。如把聚对苯二甲酸乙二醇酯，叫涤纶；把己二酰己二胺叫尼龙-66；把聚甲基丙烯酸甲酯叫有机玻璃。把丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的共聚物叫腈丁苯共聚物，又叫 ABS 树脂等等。这样，在科学性上虽然不太严格，但简单方便。在日常生活中被人们普遍使用。

11-3 高聚物的分类

一、按材料的性质分类

表 11-1 碳链高聚物

高聚物名称	高聚物的化学结构	英文缩写
聚乙烯	$\left[CH_2-CH_2 \right]_n$	PE
聚氯乙烯	$\left[CH_2-CH(Cl) \right]_n$	PVC
聚丙烯	$\left[CH_2-CH(CH_3) \right]_n$	PP
聚苯乙烯	$\left[CH_2-CH(C_6H_5) \right]_n$	PS
聚乙烯醇	$\left[CH_2-CH(OH) \right]_n$	PVA
聚丙烯腈	$\left[CH_2-CH(CN) \right]_n$	PAN
聚丙烯酰胺	$\left[CH_2-CH(CONH_2) \right]_n$	PAM
聚甲基丙烯酸甲酯	$\left[CH_2-C(CH_3)(COOCH_3) \right]_n$	PMMA
聚丁二烯(顺丁橡胶)	$\left[CH_2-CH=CH-CH_2 \right]_n$	BR

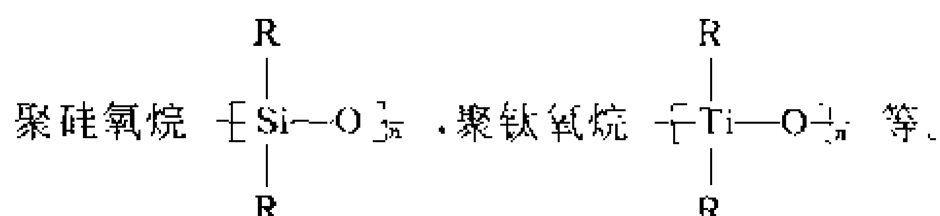
二、按高聚物主链元素结构分类

可分为碳链、杂链和元素高分子三大类。

碳链高聚物和主链全由碳原子组成，如单烯类、双烯类及其衍生物和聚合物属于碳链高聚物。

主链上除碳原子外，还有氧、硫、磷、氮等原子的聚合物叫杂链高聚物。如结构为 $\left[R-O-R'-O\right]_n$ 的叫聚醚，结构为 $\left[R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH\right]_n$ 的叫聚酰胺等。

主链上不含碳原子，主要为硅、磷、铝、氧等元素原子组成的聚合物叫元素有机高聚物。如



三、按应用功能分类

可以分为通用高分子、功能高分子、特殊高分子、仿生高分子、医用高分子、高分子药物、高分子催化剂及生物高分子等。塑料中的聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯；纤维中的涤纶、锦纶、腈纶；橡胶中的丁苯、顺丁、异戊、乙丙橡胶等都是主要的通用高分子材料。聚甲醛、聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺、聚芳醚等可作工程塑料及耐高温高分子材料，属于特殊高分子。

11-4　高聚物的结构

高聚物的性能主要决定于它的结构。了解高聚物结构与性能关系，对合成新型高聚物，对高聚物改性以及合理使用高聚物都具有重要意义。

一、高聚物分子链的结构形态

高聚物分子链的结构形态有三种，即线形结构、支链结构及体形结构，分别如图 11-2 中 a、b、c。究竟呈什么样的结构形态，取决于聚合物单体的种类、聚合方法等条件。如二元羧酸与二元醇反应，其产物是线形聚酯；二元羧酸与三元醇（如甘油）反应其产物是体形聚酯。乙烯在高压下聚合其产物是支链形的低密度聚乙烯；用配位催化剂在低压下聚合其产物是线形的高密度聚乙烯；聚乙烯通过辐射处理，可以得到体形的交联聚乙烯。未硫化的橡胶是线形高聚物，硫化后的橡胶是体形高聚物。

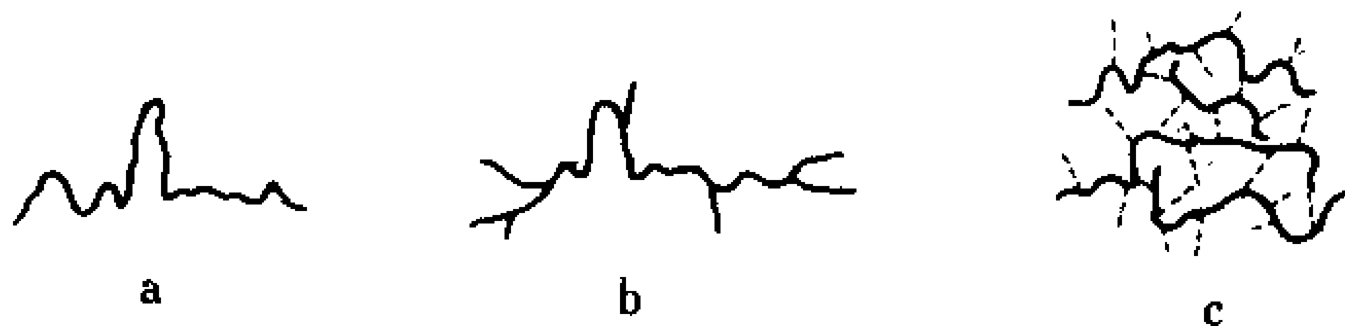


图 11-2　高聚物分子链的结构形态

一般说来，线形结构的高聚物是热塑性的，体形高聚物是热固性的。

二、高聚物的构象

高聚物可分为线形和体形两大类。线形高聚物除了分子运动外，分子中相邻两链节还以保持一定的键角而自由旋转。因此分子可以不停地从一种构象转变为另一种构象。从图11-3正丁烷C—C键内旋转可能发生的各种构象情况来看，可以想象，由于长链的高聚物分子C—C链的内旋转而产生的构象数目更多更复杂。分子如果受到外力作用，也可以引起构象的改变，并引起外形上的改变。高分子链的这种性质叫链节的屈挠性，又叫柔顺性。它对高分子化合物的物理性质具有重要的影响。

必须注意，碳链链节旋转时，所转的角度不同，所需的能量也不同，所以键的内旋转也并不是完全自由无阻的。

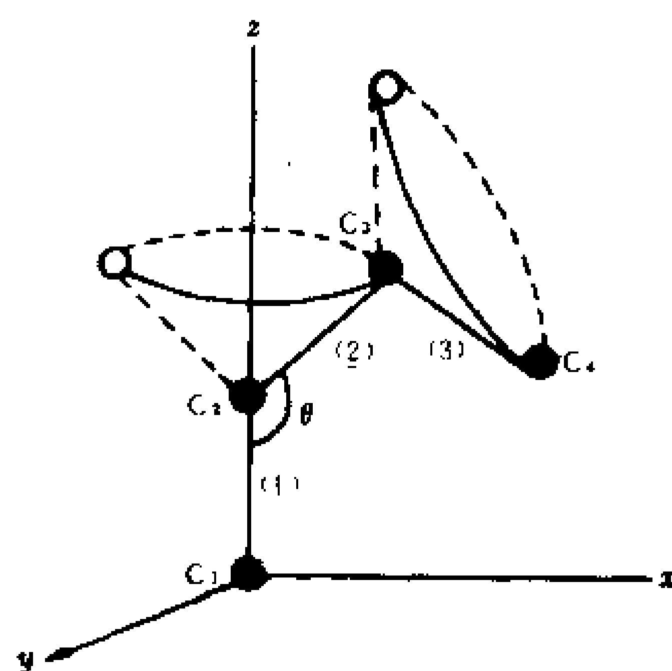


图11-3　正丁烷C—C键的内旋转

三、高聚物的物理状态

高聚物按分子内部结构可分为晶体和非晶体。在晶体中，分子按一定方向有规律地排列，非晶体分子的排列是无规则的。在同一高聚物中可以兼有晶体和非晶体两种结构（如纤维大分子），而大多数高聚物是非晶体结构。

非晶体高聚物无一定熔点，在不同温度下，可呈现三种不同的物理状态，即玻璃态、高弹态和粘流态，见图11-4。

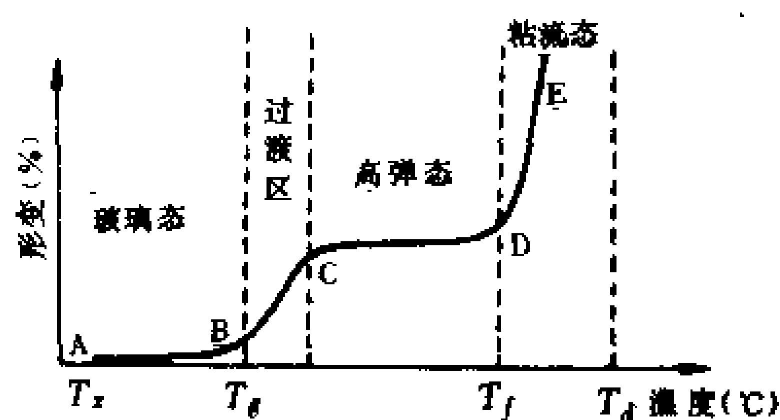


图11-4　高聚物形态与温度的关系

温度很低时，高聚物整个分子及个别链节都失去了屈挠性，变得同玻璃一样坚硬。这时高分子链运动主要是基团和链段的微小振动。塑料在通常温度时，都是呈玻璃态。

当温度升高到一定程度时，高聚物的整个分子链还是不能自由转动，但链段可以自由旋转了。此时，在外力作用下可以发生很大的变化，表现出很高的弹性。因此，该状态叫高弹态。常温下的橡胶，就是处于这种状态。由玻璃态向高弹态的转变温度叫玻璃化温度用 T_g 表示。不同的高聚物具有不同的 T_g。如聚氯乙烯的 $T_g=75℃$，聚丙烯腈 $T_g>100℃$，天然橡胶 $T_g=-73℃$。人们把 T_g 在室温以上的高聚物叫塑料，T_g 在室温下的叫橡胶。对塑料而言，要求尽量在比较大的温度范围内保持固定形状，因此，T_g 越高越好；对橡胶而言，要求尽量在较大的温度范围内具有高弹性，因此 T_g 越低越好。

人们为了使用上的需要还可以通过共聚、定向聚合、加增塑剂等方法改变 T_g，[如普通的聚苯乙烯（无规聚苯乙烯）的 T_g 为80℃，而定向聚苯乙烯的 T_g 为240℃]

如果继续升温时，高聚物的整个分子链都可以自由运动，形成流动粘液，该状态叫粘流态。由高弹态向粘流态转变的温度叫粘流化温度，用 T_f 表示。

T_f 对于高聚物的加工，具有十分重要的意义。一般而言，当 T_f 越低越易加工，但对耐热性

材料而言，则 T_f 越高越好。T_g-T_f 的温度范围决定了橡胶类高聚物的使用范围，T_g-T_f 的差值越大，橡胶的耐寒、耐热性越好。

11-5 高聚物的特性

高聚物的直接标志之一是分子量较大，因此，高聚物具有许多低分子化合物所没有的性质。分子量的大小对化学性质的影响不大，同一个官能团，无论是在大分子中还是在小分子中，都表现出它的基本化学性质。如酯基、酰胺基的水解。高聚物与低分子物的不同，主要表现在物理性质方面。高聚物的特殊用途也正是基于它的物理性质。

一、不挥发性

高聚物的分子量很大，不能挥发，所以不能蒸馏。

二、柔顺性

柔性高分子链有两种运动单元，一种是大分子链的整体，另外一种是分子链中的个别链段。由于链型高聚物中相邻原子间单键的旋转"自由"，使同一分子中相距较远的各部分的运动几乎互不相关，从而形成链段，所谓链段就是由若干个链节连接起来，具有独立结构的最小部分。链段所包含的链节数可以从几个到几百个不等，分子链可看作是由这样的链段组成的。如图 11-5 所示。高分子链的柔顺性是由于主链的单键内旋转和长长的分子链所引起的。一个高分子链能形成的构象越多，就越柔顺。高聚物的分子链的柔顺性大小与下列因素有关：

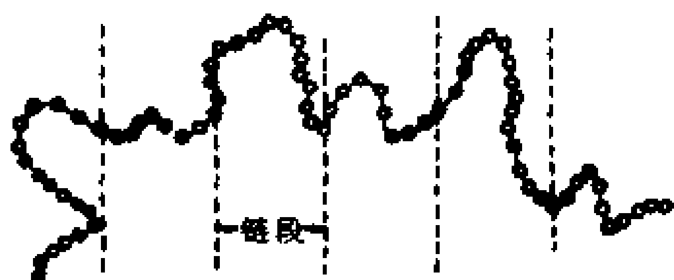


图 11-5 卷曲状的大分子链和链段示意图

(1) 主链较长，交联度较低或无环状结构时，高分子可能存在的构象数目较多，柔顺性较好，耐热性较差。

(2) 主链的极性越小，侧链基的极性越小，或侧链基的体积越小时，分子间的作用力也较小，内旋转比较容易，柔顺性就较好。分子链之间不形成氢键，柔顺性也较好。

(3) 高聚物的结晶度越小，柔顺性越大。

三、弹性、塑性和粘性

1. 弹性

在一定温度下，无定形线型高聚物处于高弹状态，由于高分子链具有锯齿状的构型并且有

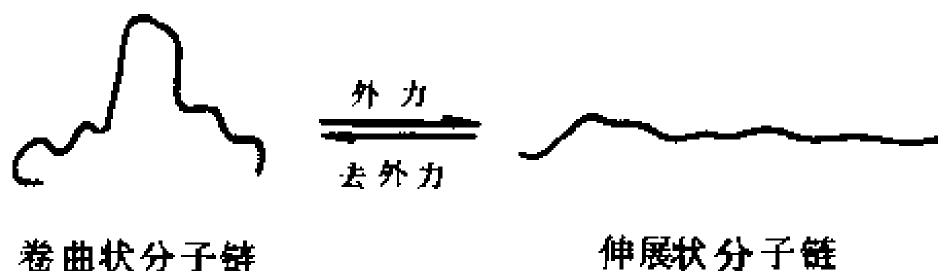


图 11-6 高弹形变示意图

内旋转性，在一般情况下呈卷曲的无规则线团状。此时高分子链段可以移动，但整个分子链不能移动。在外力作用下，分子链被拉长，变为不稳定的伸展状态；外力除去后，又通过链段的运动而恢复到原来的卷曲状，表现出弹性。可见高弹性的形变是可逆的，见图11-6。软橡胶具有典型的弹性。

2. 塑性

在比显示弹性更高的温度下，高分子链本身及链段都可移动。在外力作用下，分子链间能相互滑动而使高聚物发生形变；除去外力后不恢复到原来状态，保持在外力作用下形成的形状。高聚物的这种形变是不可逆的，叫做塑性，见图11-7。



图11—7 塑性形变示意图

3. 粘性

具有柔性链的高聚物整个分子链移动时所引起的粘性很大，并且粘度的大小和分子量有关。例如普通液体的粘度为 1×10^{-3}Pa·s，极粘液体的粘度约为 10^{2}Pa·s，而高聚物的粘度可高达 10^{12}Pa·s。柔性高分子链在流动时相当于施加了一个外作用力，使高分子链从卷曲状拉成伸展状，增长了分子链，分子链间的接触面和摩擦力增大，从而显出很大的粘度。分子链越长，粘度越高，人们利用粘度和分子量的依赖关系，根据实际情况制成一定分子量的高聚物来满足对粘度的要求。如钠羧甲基纤维素作泥浆处理剂时，不同的粘度所起的作用很不相同。为此，制成不同分子量的产品以满足高粘度、中粘度和低粘度的要求。

四、机械性能

高聚物的机械性能（抗拉、抗冲击、抗弯、抗压等）主要决定于它和平均聚合度、结晶度及分子间作用力、氢键力等。一般地说，聚合度越大，分子链也越长，彼此间的接触点增多，或分子链上连有极性基团，分子间的作用力都增大。基团的极性越大，彼此间的作用力也越强。高聚物的机械性能增强，但分子链的柔顺性却因之而下降，使高聚物的抗冲击力下降。分子链僵硬，体型或交联度高的结构，形变困难，抗弯强度高，脆性也大。高聚物的结晶度越高，分子排列越整齐，分子间作用力增强，机械性能也越强。若主链间还存在氢键（如聚酰胺）也会提高高聚物的机械性。另外，温度升高，高聚物的分子热运动加剧，分子间距离增大，链段运动变得较容易，大分子链的柔顺性增大，高聚物的抗冲击强度增大，抗弯曲强度下降，脆性下降；反之，温度降低，则抗弯曲强度增大，脆性增大。

五、电绝缘性

高聚物内部没有电子和离子，所以它们不具有导电性。对直流电而言，一般是电的良绝缘体。但如果高聚物分子中含有极性基团，在交流电场中极性基团会随电压方向的改变而作周期性移动，因而具有一定的导电性。

六、化学稳定性

高聚物的分子中主要含有碳—碳、碳—氢、碳—氧共价键。这些键都是比较稳定的。在化学试剂的作用下不易发生反应。所以许多高聚物都是耐热、耐酸、耐碱及耐其它化学试剂。但也有些高聚物在某些物理因素（如光、热、高能辐射）影响下，及某些化学因素（如氧、水、酸、碱）的作用下，发生某些化学变化。（这些变化，将在第十三章详细讨论）。

七、高聚物的溶胀和溶解

高聚物分子量的测定、溶液抽丝和溶液聚合等，都是在溶液中进行，用作泥浆处理剂的高聚物也是用其溶液，并且溶解性能也可作为鉴别高聚物的一种方法。因此，研究高聚物的溶解情况是很必要的。

高聚物的溶解过程非常缓慢，并且有些高聚物的溶解过程是由溶胀到溶解（无限溶胀），也有的只停留在溶胀阶段不再溶解，有的高聚物甚至连溶胀也不能进行。

我们知道，两种低分子液体的互相溶解，实际上是两种分子各自向其对方的分子间扩散，最后形成一个均匀的溶液的过程。由于低分子的扩散速度大，所以这种溶解一般比较快。

高聚物在低分子溶剂中进行溶解时，由于大分子的扩散比溶剂分子慢得多，溶解过程就表现出特殊性。高聚物与溶剂接触时，溶剂分子钻到柔顺卷曲的大分子之间，发生溶剂化作用，链段间的作用力减弱，溶剂分子单方面进入高聚物的链段之间，造成了高聚物体积的膨胀，但形状仍基本不变。这种现象叫做溶胀。溶胀可看作高聚物溶解的第一阶段。高聚物溶胀后，若溶剂分子再继续大量进入，则分子间链的距离继续扩大，最后高聚物分子链彼此分离，而扩散到溶剂中去形成均匀的溶液，也就完成了溶解过程。从溶胀到溶解可看作高聚物溶解的第二阶段。一般来说，某些线型高聚物如生橡胶等能溶解。若在线型分子链之间有彼此相连的桥链存在，如硫化橡胶或其它成交联结构的高聚物，就只能溶胀而不能溶解，大多数体型高聚物，如酚醛树脂或交联较多的高聚物，则既不溶胀，也不溶解。

高聚物的溶解过程非常缓慢，有的需要数小时才能达到平衡。所以作为泥浆处理剂的高聚物大多引入了强水化基团如 Na-CMC、水解聚丙烯酰胺等，以增加水溶性。这一方面是分子链上带有可离解的基团，在水中的溶剂化程度高。另一方面是高聚物上的离子化基团离解后带有相同电荷，互相排斥，所以水解速度较快。其它的极性基团如—OH，—O—，—COOH，$—CONH_2$ 等，以及离子化基团如$—SO_3H$、$SO_3^- Na^+$、$—COO^- Na^+$等都能起增大水溶性的作用。高分子溶液，特别是高分子的水溶液在生产上应用很广泛，如探矿工程上用的泥浆助剂（分散剂、增粘剂、降失水剂、絮凝剂、稀释剂等），空气钻进用的发泡剂都是高分子的水溶液。为开拓高聚物在探矿工程上的应用，研究高聚物的水溶性，合成水溶性高分子，将不溶于水的高聚物通过化学转化等手段改造成水溶性或部分水溶性的高聚物，是学习本课程的重要内容。

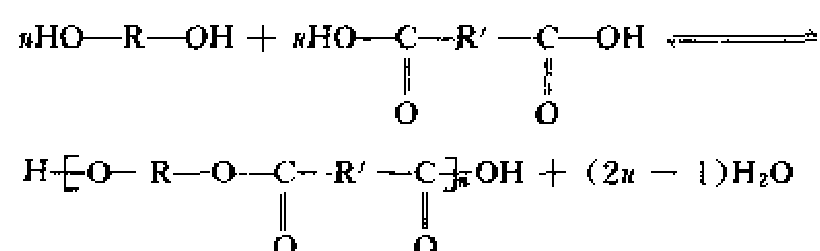
第十二章　高聚物的合成

12-1　缩聚反应

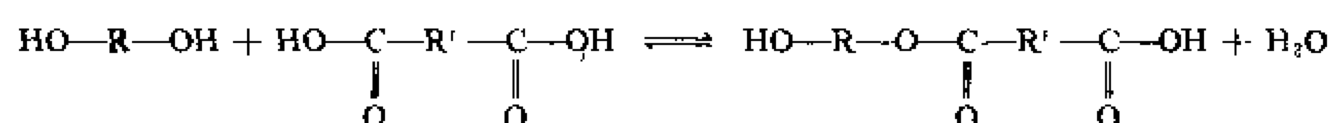
一、缩聚反应的特征

缩聚反应是在生成聚合物的同时产生简单的小分子如水、卤化氢、氨、醇等的聚合反应。生成尼龙的聚酰胺化反应和生成涤纶的聚酯化反应就属于缩聚反应。有的反应虽无小分子生成，但也遵循聚酰胺化和聚酯化反应的相同规律——大分子链的增长是一个逐步过程，所以也属于缩聚反应。因此，缩聚反应的特征是逐步反应。

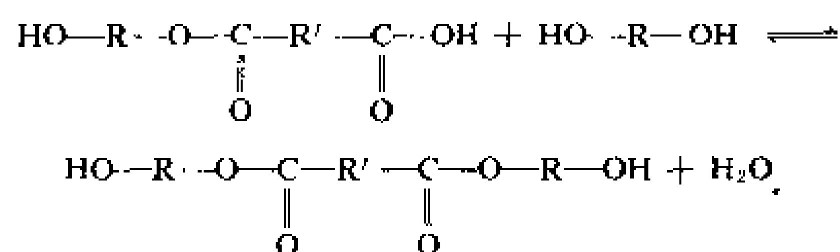
缩聚反应要求单体具有两个或两个以上官能团。如二元醇与二元羧酸生成聚酯的总反应可表示如下：

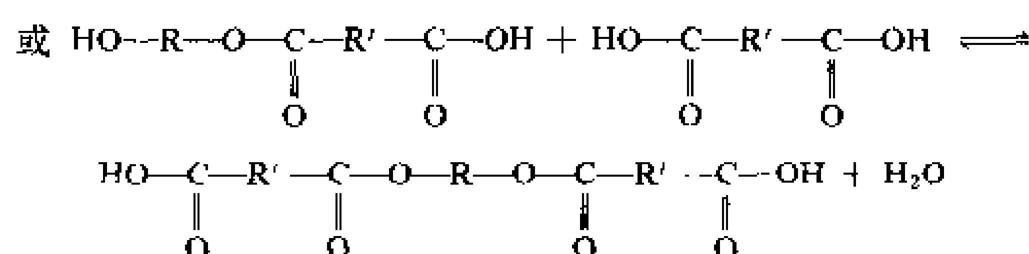


实际上，此反应是分步进行的，当一个二元羧酸分子与一个二元醇反应时，生成一个一端含有羧基，另一端含有羟基的酯。

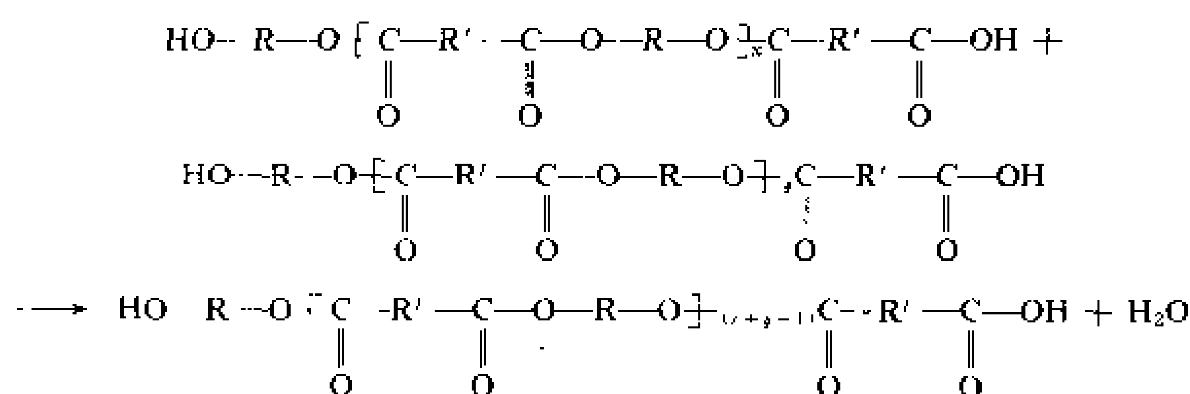


这个酯分子还可以进一步与另一个二元醇或二元羧酸分子起酯化反应生成多一个酯键和 R(或 R′)基、两端都是羟基(或羧基)的酯分子。





生成物分子两端的羧基或羟基还可以继续进行酯化反应。羧基或羟基逐步反应的结果就生成了大分子的聚酯，直到单体二元羧酸或二元醇消耗完了。与此同时，低聚体的聚酯分子之间也可以进行酯化反应生成高聚体的聚酯大分子：



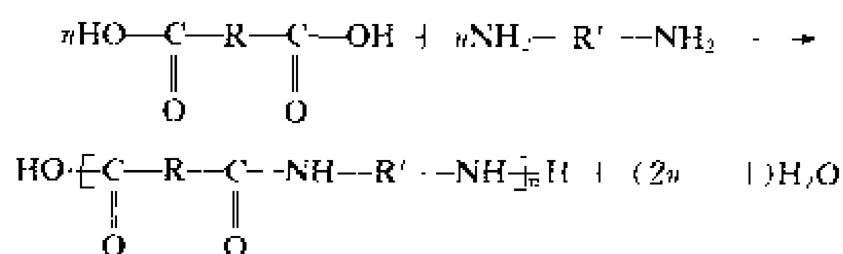
可见，聚酯反应是逐步进行的，分子量是逐步增大的，所以产物是分子量大小不一的聚酯同系物，它的组成具有多分散性。

二、缩聚反应的分类

1. *按产物的分子结构分类*

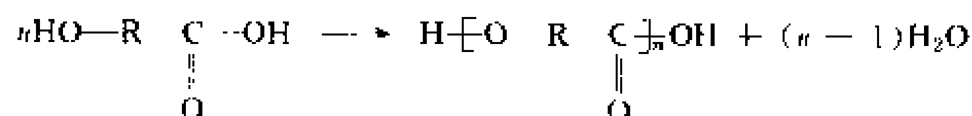
可分为线型缩聚反应与体型缩聚反应两种。

（1）线型缩聚反应　参加缩聚反应的单体只具有两个官能度，* 反应中形成的大分子只能向两个方向增长，得到的产物是线型分子，这种反应叫线型缩聚反应。如二元胺与二元羧酸进行的聚酰胺化反应：

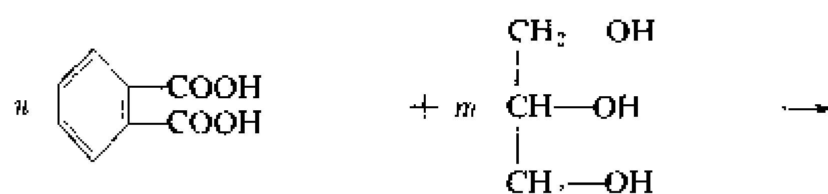


这个反应的产物是线型的聚酰胺分子。

若同一单体中含有两个可以反应的官能度，所进行的缩聚反应也是线型缩聚反应，如羟基酸的聚合。

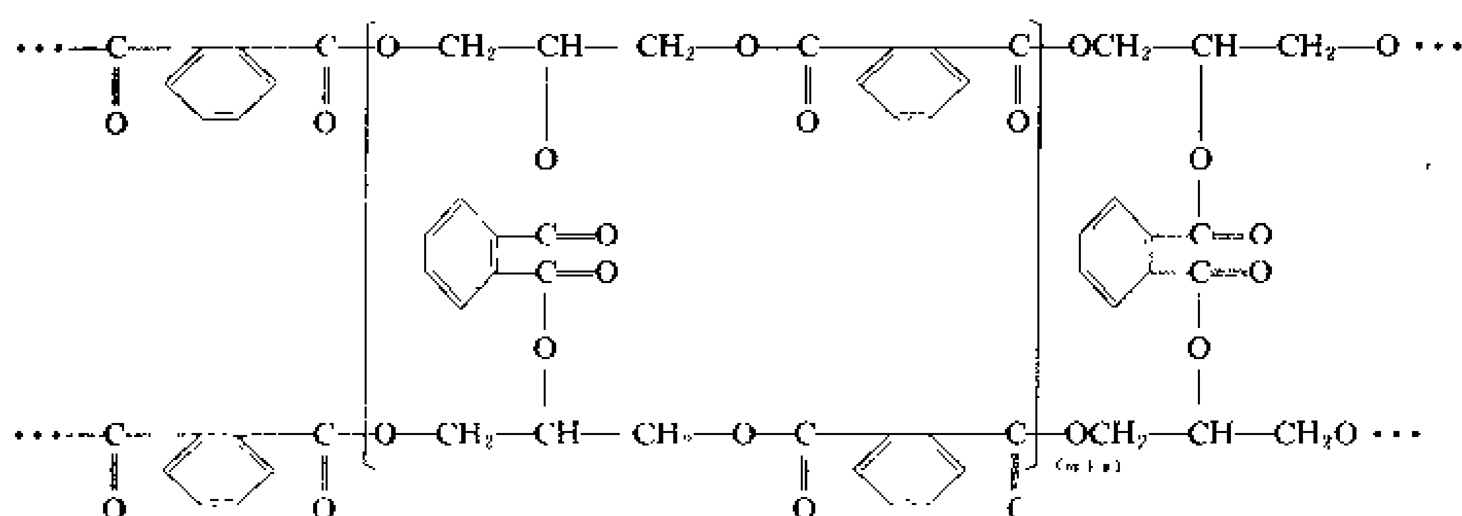


（2）体型缩聚反应　参加缩聚反应的单体至少有一种含两个以上的官能度。反应中生成的大分子向三个方向增长，方得到体型结构的聚合物。如甘油与邻苯二甲酸所进行的缩聚反应就是体型缩聚反应。



---

* 官能度：指单体在聚合反应中形成新键的数目。例如酚醛树脂中，苯酚的官能度为3，甲醛的官能度为2。



2. 按反应的性质分类

分为平衡(可逆)缩聚反应和不平衡(不可逆)缩聚反应。

(1) 具有可逆变化特性的缩聚反应叫平衡缩聚反应,如以上所例举的二元羧酸与二元胺进行的聚酰胺化反应及二元羧酸与二元醇进行的聚酯反应都是平衡缩聚反应;

(2) 不具有可逆变化特性的缩聚反应叫不平衡缩聚反应,如二元胺与二元酸酰氯所进行的界面缩聚反应和低温度溶液缩聚反应都是不平衡缩聚反应。

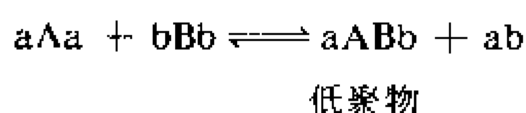
三、缩聚反应历程及特点

下面以线型的平衡缩聚反应为例来进行讨论。

缩聚反应的历程,可以分为链引发、链增长和链终止三个阶段。

1. 链引发

两种单体中的一部分相互作用,生成低聚物:

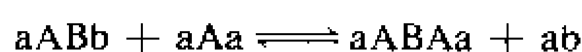


$$aAa + bBb \rightleftharpoons aABb + ab$$

低聚物

2. 链增长

链引发阶段生成的低聚物再与单体作用,如:



$$aABb + aAa \rightleftharpoons aABAa + ab$$

或



$$aABb + bBb \rightleftharpoons bBABb + ab$$

还可能发生低聚物与低聚物之间的缩聚反应(链间缩聚反应):



$$aABb + aABb \rightleftharpoons aABABb + ab$$



$$a(AB)_mb + a(AB)_nb \rightleftharpoons a(AB)_{m+n}b + ab$$

通过这样两种方式实现了链增长。

3. 链终止

增长了的高分子链与未参与反应的单体,以及在反应过程中析出的低分子化合物之间达到平衡后,链增长“停止”了,也就是实现了链的终止。

促使链终止还有很多因素。如(1) 单体的非当量比。经过一段反应后,由于单体的非当量比,使增长链的大分子两端都是过量组分所具有的相同官能团,因而丧失继续反应的能力;或由于某一单体挥发性大,经一段反应后破坏了等当量之比;(2) 由于单体的官能团的浓度随反应的进行而逐渐降低,反应速度下降,直至达到平衡,反应“停止”;(3) 由于体系粘度随着反应的进行面增大,反应中生成的低分子化合物难以排除,使反应达到平衡;(4) 长链分子的端基官能团可能发生某些特殊的化学反应(如羧酸的脱羧反应)面丧失了再反应的能力等等。

综合以上对线型平衡缩聚反应的分析可以看出,在链增长的过程中,伴随着促使发生链终

止反应的种种因素，因此缩聚产物的分子量较加聚产物的分子量为低，一般都不会超过一万。

四、几种缩聚方法

1. 熔融缩聚法

熔融缩聚法是应用最广泛的方法之一。如制备聚酰胺、聚酯等大都采用此法。其方法是将等当量比的单体及一定量的催化剂等投入反应器中。升温使单体熔融，而且要高于单体熔点10～20℃。单体在熔融状态进行反应。为防止聚合物在高温下氧化，一般采用惰性气体保护。反应数小时，待产物的技术指标达到之后，停止加热使反应终止。冷却后可将产物纺丝、切粒、拉片等，再经洗涤干燥后制成成品。

熔融缩聚法不需要溶剂，设备简单、且利用率高，但反应温度较高，只能限于制备热稳定性较好的高聚物。

2. 界面缩聚法

常温常压下，在两种互不相溶的液相界面处进行的缩聚反应叫界面缩聚反应。如用己二胺和癸二酰氯作单体制备聚酰胺时，可将己二胺溶于水，将癸二酰氯溶于四氯化碳，然后倒入同一反应器中。在水与四氯化碳界面处发生缩聚反应，生成聚酰胺薄膜，将薄膜取去，新的薄膜继续生成直到反应终止。

界面缩聚反应，具有设备简单、对单体纯度要求不高、所用两种单体的当量也不必绝对相等、反应条件缓和、反应速度快，产物的分子量比较高等优点。该法近几年来发展速度较快，是很有发展前途的缩聚方法之一。人们可利用界面缩聚方法制备聚酰胺、聚酯、聚氨酯、聚脲等。

3. 溶液缩聚法

单体在纯溶剂或混合溶剂中进行的缩聚反应叫溶液缩聚反应。根据原料和产物在溶剂中溶解的情况可分为三种类型：

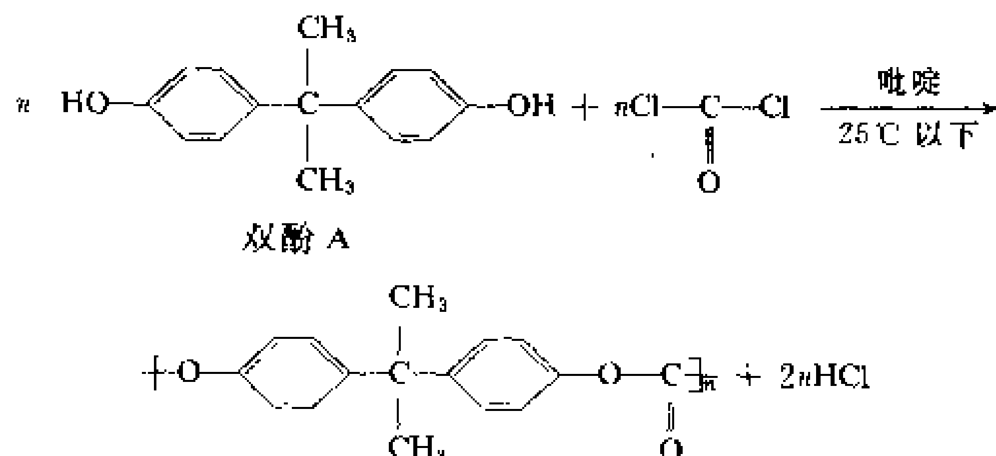
(1) 原料和产物都能溶解在溶剂中，反应是在真正的溶液中进行的。

(2) 原料溶在溶剂中，而产物完全不溶或只部分溶解。

(3) 原料部分溶解，或完全不溶解，而产物则完全溶解。

在溶液缩聚反应中所使用的溶剂必须有利于生成高聚物，即：有利于反应过程中生成的低分子产物迅速排除，能使反应系统迅速混合均匀，稀释并吸收反应热。反应中生成的低分子化合物可以通过蒸馏的方法或与溶剂生成化合物的方式排除。

溶液缩聚反应可以在高温也可以在低温条件下进行。如二元羧酸与二元醇或二元胺进行的缩聚反应就是在高温条件下进行的。二元羧酸双酰氯、二异氰酸酯等反应活性高的原料与二元醇、二元胺进行的缩聚反应是在低温条件下进行的。以光气、双酚A为单体，吡啶为溶剂制备聚碳酸酯也是在低温(25℃以下)溶液进行缩聚反应：



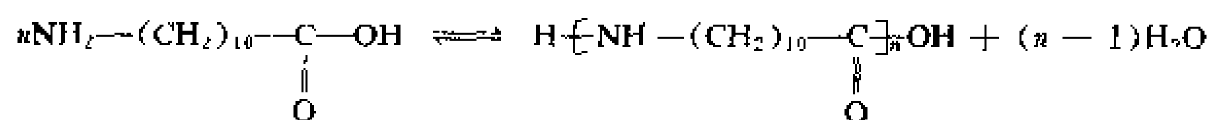
吡啶在该反应中既是溶剂，又是催化剂和除酸剂。

溶液缩聚反应直接受单体配比的影响，所以欲得到高分子量的产物要严格控制单体的等当量比，不仅单体的纯度要高，就是溶剂也要很纯。另外要求单体不与溶剂反应（或与溶剂反应所生成溶剂化合物易于排除）以减少副反应产物。

溶液缩聚反应广泛应用于生产油漆、涂料，如醇酸树脂、聚氨酯、聚碳酸酯等。

4. 固相缩聚反应

固相缩聚反应是使单体在低于熔点的条件下（固体状态）所进行的缩聚反应，如以 ω-氨基十一酸作单体制备尼龙-11：



单体的熔点是 190℃，反应在接近熔点的 185℃的固相条件下进行。

固相缩聚反应有以下几个特点：

(1) 反应条件比较缓和，在低温条件下反应，可以避免一些在高温条件下易发生的副反应，从而提高产物的质量。适于热稳定性较差的单体，或熔融状态下易分解的聚合物。

(2) 反应温度应低于单体熔点，但要接近熔点，反应温度范围较窄。

(3) 生成的缩聚产物的分子量较高，但分子量不随时间延长而增加。

固相缩聚反应是近十几年发展起来的一个新方法，它在理论上、实践上都很有意义。

五、缩聚物分子量的控制

高聚物的分子量及其分布直接影响到高聚物的性质。因此分子量的控制，是缩聚反应中十分重要的问题。

1. 改变反应条件

当反应未达到预定的聚合度时，为使分子量继续升高，可用加热、减压等方法，将缩聚反应中生成的易挥发的小分子排除，使平衡朝生成聚合物的方向移动。待反应达到预定的聚合度时，停止升温或降温以终止反应。

2. 改变反应的当量比

当反应达到预定聚合度时，再加入一些参加该反应的某单体，破坏原料的等当量比，因而高聚物的大分子链两端都具有过量组分的官能团，丧失继续反应的能力，分子量也就不再升高。例如尼龙-66 中加入己二酸。

3. 加入分子量调节剂

在反应系统中，加入与单体具有相同官能团的单官能团物质。例如在聚酯反应中加入一元羧酸或一元醇，使高聚物大分子的一端不再具有能参加反应的官能团，从而失去反应能力，以达到控制分子量的目的。

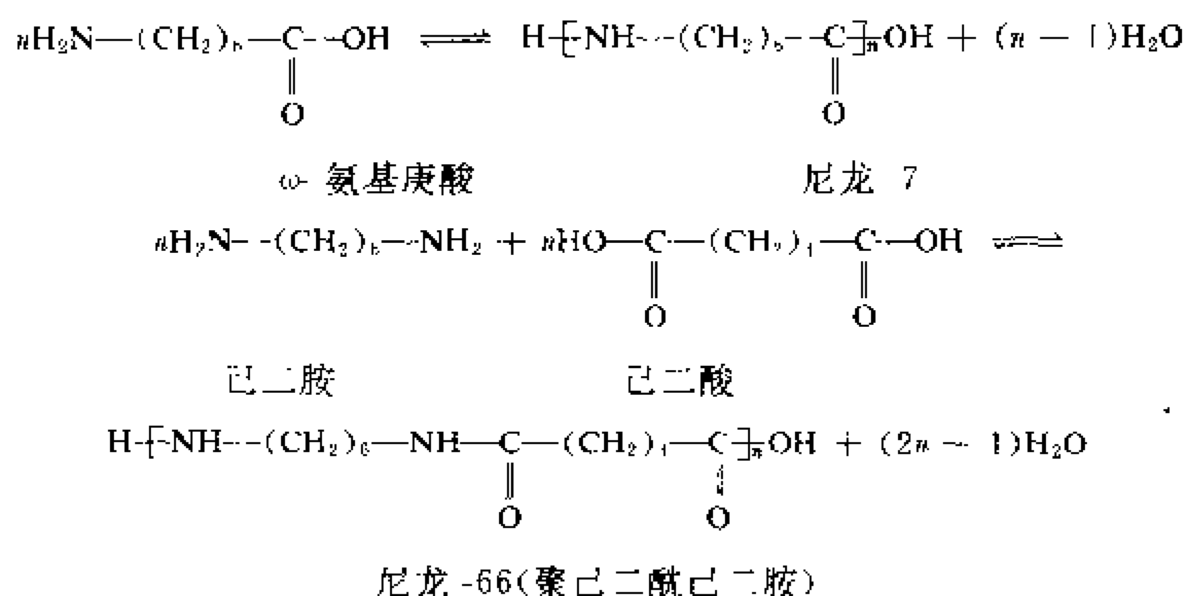
六、用缩聚反应合成的几种聚合物

1. 聚酰胺

凡大分子链上具有酰胺基 $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-$ 的高聚物叫聚酰胺，俗称尼龙，通式为 $\left[NHR'NHCOR''CO\right]_n$ 或 $\left[CORNH\right]_n$。脂肪族聚酰胺一般用“尼龙”再加上单体含碳原子数字表示。如尼龙-6 表示单体的碳原子数为六的氨基酸。尼龙-66 表示单体中二元羧酸和二元胺碳

原子数均为六。尼龙-4,10中,前面数字4为丁二胺,后面数字表示癸二酸(学名叫聚癸二酰丁二胺)。

(1) 制备方法　一般采用氨基酸或二元羧酸与二元胺为单体,通过缩聚反应生成聚酰胺大分子。例如:

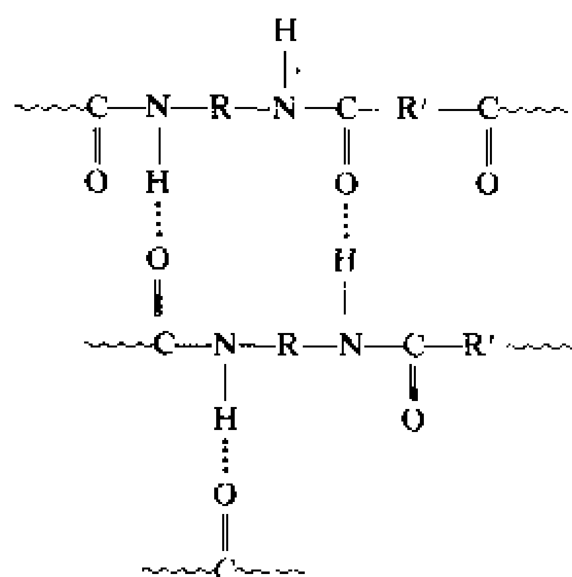


尼龙-66(聚己二酰己二胺)

另外还可以用二元羧酸酯与二元胺、羧酸双酰氯 ($\mathrm{Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl}$) 与二元胺作单体制备聚酰胺。

(2) 性能和用途　聚酰胺具有强度高,熔点高,对化学试剂较稳定等优点。但有溶解性差,吸水性差,染色性差等不足之处。它本身无臭、无毒、不霉烂。相对密度1.05~1.14,仅为金属的$\frac{1}{7}\sim\frac{1}{10}$。

聚酰胺分子中具有酰胺基和亚甲基。酰胺基是一个极性基团,因此大分子链间作用力较强。链间酰胺基还可以形成氢键:



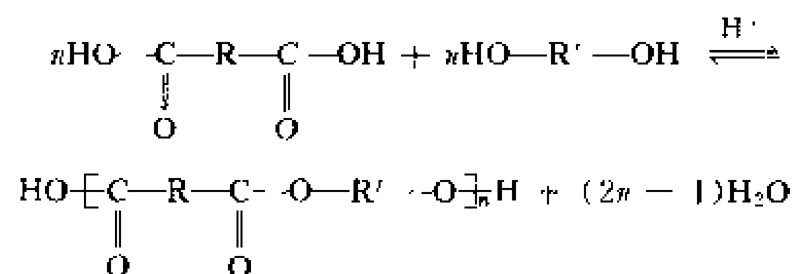
酰胺基的极性及链间所形成的氢键,使高聚物的大分子链排列比较整齐,具有较高的结晶性,所以聚酰胺的熔点较高。聚酰胺链上的亚甲基是非极性的,它的存在使聚酰胺的大分子链具有柔顺性。因此,聚酰胺的各种性质都取决于大分子链上亚甲基与酰胺基数目的比值。一般认为酰胺基/亚甲基的比值越大,分子的极性越大,其结晶性、吸水性及纤维的染色性都相应地有所提高。若在聚酰胺的主链上引入侧基,如在主链的亚甲基上引入甲基或其它烃基,可使分子链间距离增大,降低链间的引力,破坏分子链的紧密排列,从而降低聚酰胺的结晶性和熔点。

聚酰胺主要用作合成纤维,而其中重要品种有尼龙-6及尼龙-66。聚酰胺纤维最突出的性质是断裂强度高,抗冲击负荷性能优异,耐疲劳强度高,与橡胶的附着力强。因此主要用于制造轮胎帘子线、鱼网、降落伞、衣、袜等。

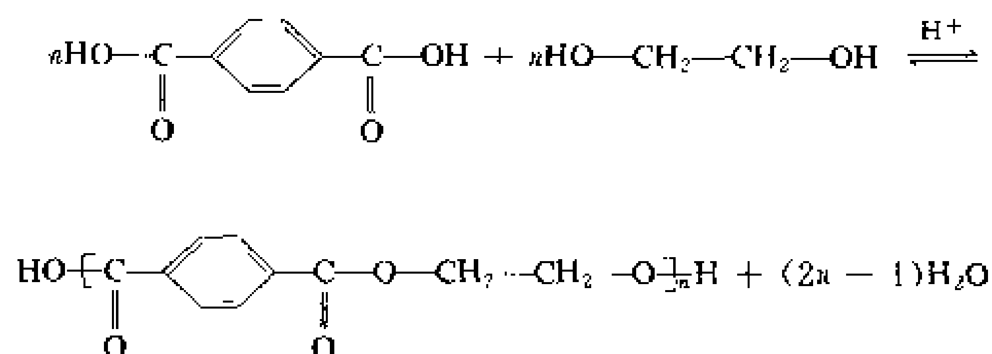
2. 聚酯

凡大分子主链上具有酯基  的聚合物叫聚酯。

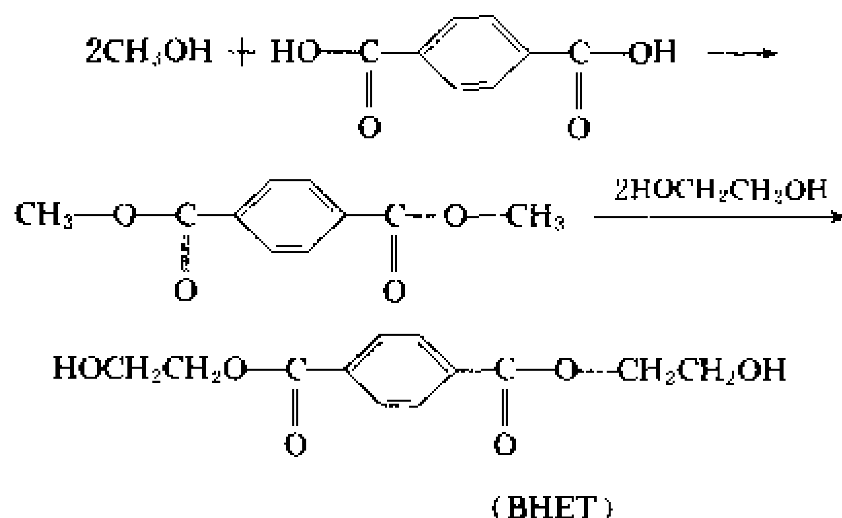
(1) 制备方法 一般采用二元羧酸和二元醇作单体，在无机酸的催化下经聚酯化反应制得，其反应式如下：



最常用的聚酯——聚对苯二甲酸乙二醇酯，是由对苯二甲酸和乙二醇作单体，经缩聚反应制得，反应式如下：

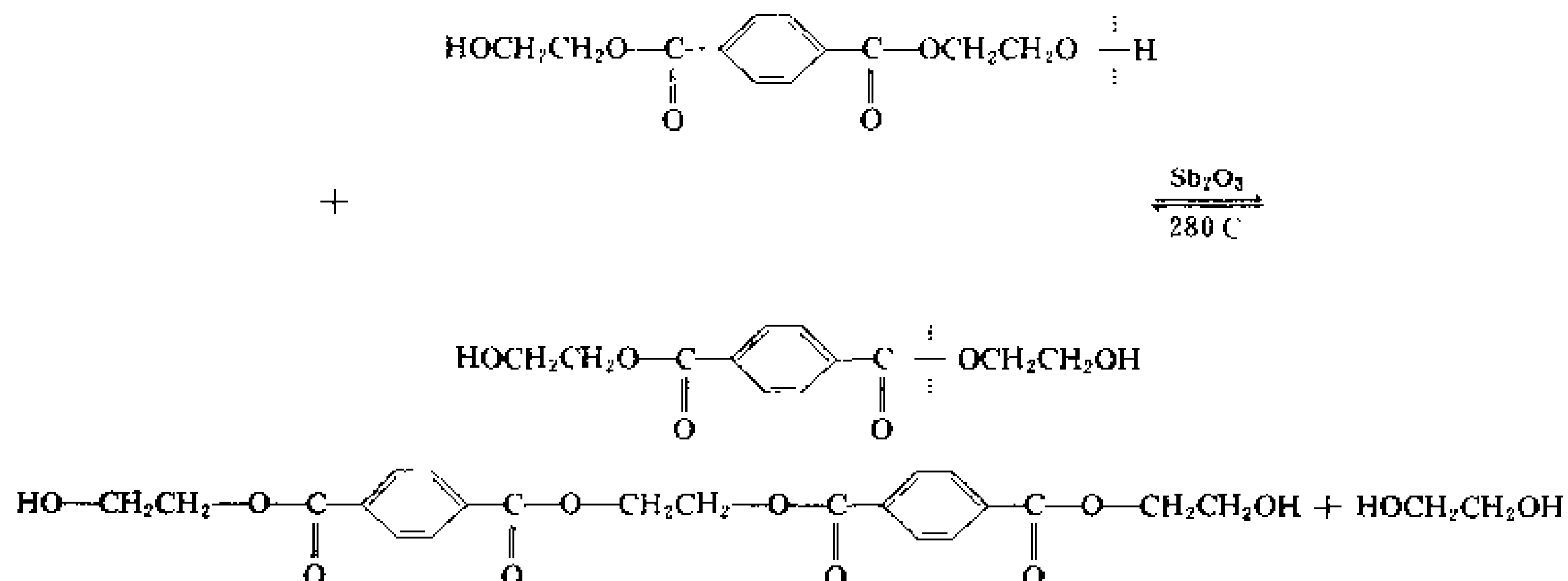


由于对苯二甲酸难以提纯，60 年代中期以前，人们先用粗对苯二甲酸与甲醇反应制得对苯二甲酸二甲酯(易提纯)，再与乙二醇进行酯交换，得到对苯二甲酸双-β-羟基乙酯(BHET)。



(BHET)

BHET 双分子间再进行酯交换得到长链的缩聚产物。



得到的这个较长链产物继续与 BHET 进行酯交换使长链继续增长。这样反复进行，得高分子量的涤纶树脂。

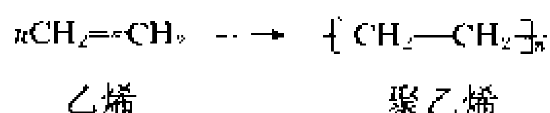
生产过程中，为使缩聚反应进行得完全，得到较高分子量的产物，应排除新生成的低分子化合物乙二醇，一般采用强力搅拌及高真空条件(余压不大于 266.6Pa)，这样才可以得到高分子量的聚酯。

(2) 性能与用途　聚对苯二甲酸乙二(醇)酯熔点为 256℃，又名涤纶，它是三大合成纤维之一(与棉丝混纺称作的确良用于衣着纤维)。它除了具有良好的机械强度和耐磨外，最突出的优点是耐高温，电性能优良，其薄膜、纤维可用于电器工业，如作电机中的绝缘材料、录音磁带。更高分子量的涤纶树脂可以作工程塑料，制成耐磨零件如轴承、齿轮、及其它电器零件等。

聚对苯二甲酸丁二(醇)酯具有优良的综合性能：机械强度高，具有自润滑性、耐溶剂性，主要用作工程塑料，应用于电子、电器、汽车等工业方面。

12-2　加聚反应

由一种或几种单体相互加合而成高聚物的反应叫做加成聚合反应，简称加聚反应，又常叫聚合反应。与缩聚反应不同，反应过程中没有低分子化合物析出。生成的高聚物与单体有相同的化学组成，分子量为单体分子量的整数倍。例如：



$$nCH_2=CH_2 \longrightarrow \left[CH_2-CH_2\right]_n$$

乙烯　　　　聚乙烯

加聚反应的共同特点还表现在：

所用单体大都是具有不饱和键(双键或三键)的化合物，加聚反应发生在不饱和键上；加聚反应为不可逆的连锁反应，反应速度很快。

一、加聚反应的分类

1. 按参加反应的单体种类分类

(1) 均聚反应　仅由一种单体进行的加聚反应叫均聚反应，如氯乙烯生成聚氯乙烯的反应。

(2) 共聚反应　由两种或更多种单体共同聚合而成高聚物的反应叫共聚反应。如乙酸乙烯酯与顺丁烯二酸酐作用生成共聚物的反应。

2. 按加聚反应的历程分类

(1) 游离基加聚反应

(2) 离子型加聚反应

(3) 配位离子聚合反应

游离基加聚反应是合成高聚物的重要方法，如制备聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酰胺等一系列重要高聚物都是通过游离基加聚反应完成的。我们将对这一反应类型加以重点讨论，其余两类型反应只作简单介绍。

二、加聚反应的单体

参加加聚反应的单体，一般都含有碳—碳、碳—氧(或其它杂原子)不饱和结构以及环烃结构、杂环结构等。如异丁烯 ($CH_3-C(CH_3)=CH_2$)、乙烯 ($CH_2=CH_2$)、氯乙烯 ($CH_2=CHCl$)、丙



烯腈（$CH_2=CHCN$）、苯乙烯（$CH_2=CH-C_6H_5$）、丙烯酰胺（$CH_2=CH-C(=O)-NH_2$）、1,3-丁二烯（$CH_2=CH-CH=CH_2$）、己内酰胺（$H_2C(CH_2-CH_2-C=O)(CH_2-CH_2)NH$）、甲基丙烯酸甲酯（$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$）等。但并非具有双键的化合物都能进行加成聚合。即使能聚合的单体，其聚合能力也相差很大。表12-1列出了乙烯衍生物的聚合能力。

表12-1 乙烯衍生物取代半径及其聚合特性

取代基	取代基半径(Pm)	聚合情况				
		一取代	1,1-二取代	1,2-二取代	三取代	四取代
H	32					
F	64	√	√	√	√	√
Cl	99	√	√	×	×	×
CH_3	109	√	√	×	×	×
Br	114	√	√	×	×	×
I	133	√	×	×	×	×
苯基	232	√	×	×	×	×

注：碳原子半径为75Pm，√能聚合，×不能聚合

乙烯在高温高压下才能聚合，单取代乙烯单体较乙烯易聚合，如苯乙烯，虽然取代基的体积较大也不妨碍聚合。1,1-二取代乙烯一般都能聚合，结构越不对称极性越大，越容易聚合，只有1,1-取代基为苯基时，可能是因为苯基体积太大，位阻作用强，只能生成二聚体而不能生成高聚物。1,2-二取代、三取代及四取代烯，除氟取代物外，一般难以进行聚合，这是因为1,2-二取代乙烯分子极化程度降低，三取代、四取代乙烯位阻效应太大所致。

12-3 游离基型加聚反应

一、游离基型加聚反应的历程

游离基型加聚反应与缩聚反应的区别在于，缩聚反应是逐步进行的，反应是可逆的；游离基型加聚反应是连锁反应，反应是不可逆的。

游离基型加聚反应历程包括链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应。

1. 链引发反应

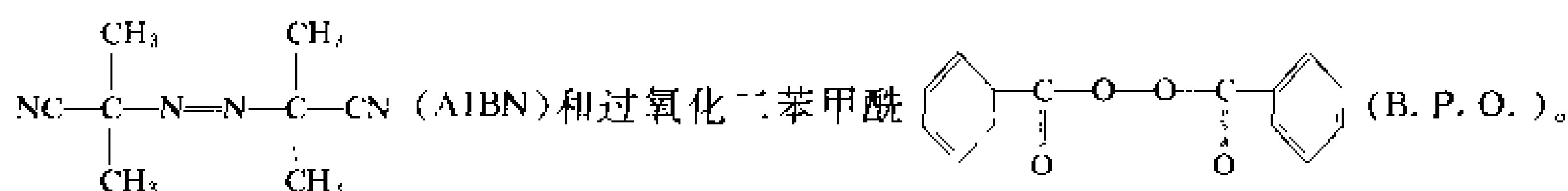
游离基型加聚反应是从链引发反应开始的。链引发是在引发剂或在光、热、辐射能等作用下，使单体分子活化成单体游离基的过程。现以引发剂引发为例说明单体游离基的产生过程。

引发剂是一种容易分解成游离基的物质。分子中具有弱键，在热或辐射能的作用下，发生均裂生成两个游离基，叫做初级游离基。

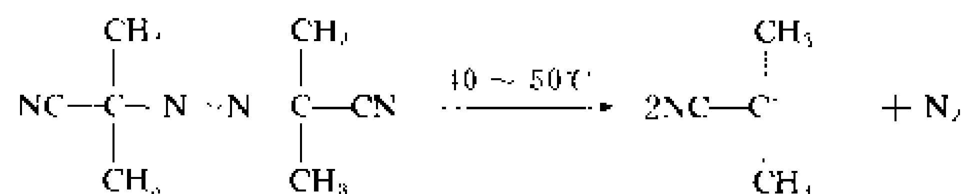


引发剂的离解能较低，一般约为125.4kJ/mol，温度在40～100℃范围内即可发生离解。

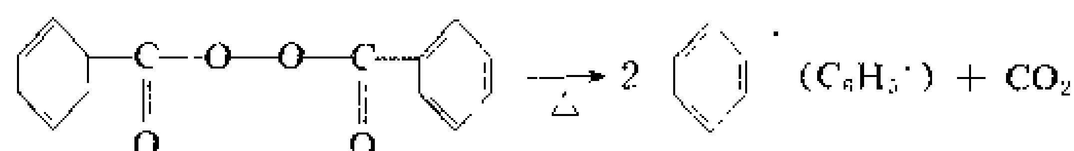
常用的引发剂有偶氮化合物和过氧化物两类，其中具有代表性的是偶氮二异丁腈



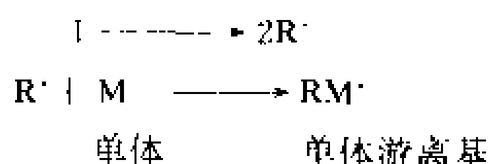
偶氮二异丁腈在40～50℃时即可离解成异丁腈游离基和氮气：



过氧化二苯甲酰受热后离解成苯基自由基和二氧化碳：



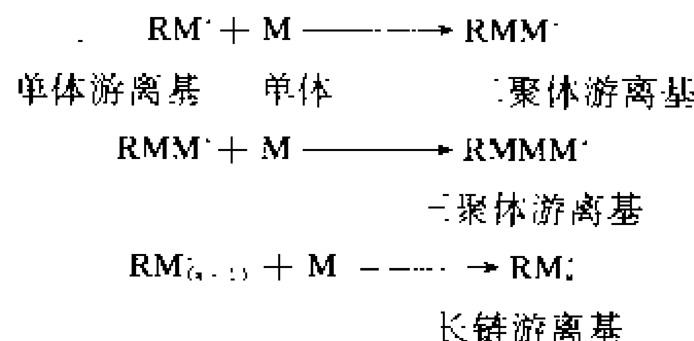
链引发反应是指引发剂离解成初级游离基，初级游离基再与单体结合形成单体游离基的过程。反应步骤如下：



链引发反应分两步进行，第一步反应是吸热反应，反应速率较低，是控制聚合反应的一步。第二个反应是放热反应，速率较高。

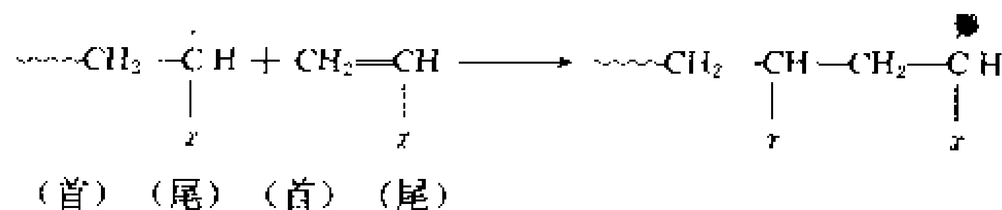
2. 链增长反应

单体分子被引发成单体游离基后，立即进行链增长反应，转变成链游离基。链增长反应是连锁地进行的，即反复多次地进行，而末端游离基仍保持活性。反应步骤如下：

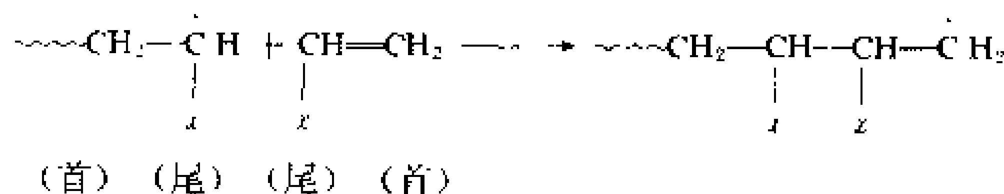


在链增长过程中，每增加一个链节时，其结合方式有两种可能：

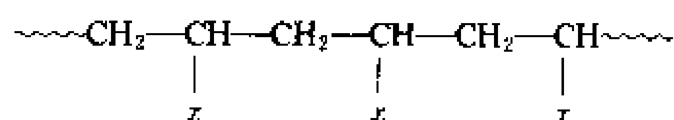
首-尾排列结合：



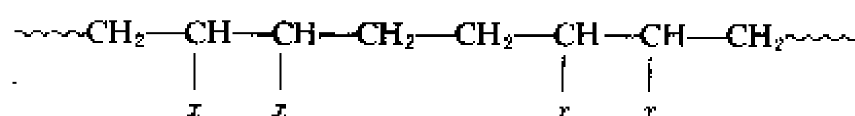
首-首(尾-尾)排列结合：



以首-尾排列结合而进行的链增长反应，所得的大分子链节结构，基团 x 是相同地排列着：



以首-首(尾-尾)排列结合进行的链增长反应，所得大分子链节结构，基团 x 是两两并联的：

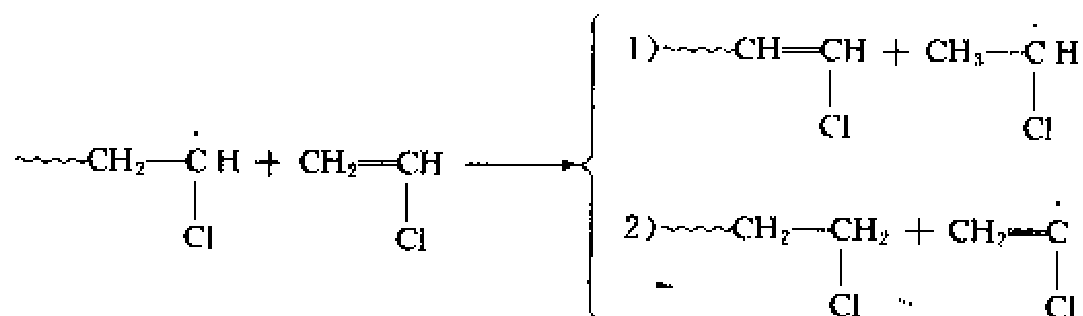


实验证明，单体的链增长反应，绝大多数是以首-尾相结合的，只有极少部分是首-首(尾-尾)相结合。而首-首(尾-尾)的结合处往往是弱键的所在点，聚合物受热或紫外光照射，发生降解反应(长链断裂成短链)时，往往先从弱键所在点开始断裂。

3. 链转移反应

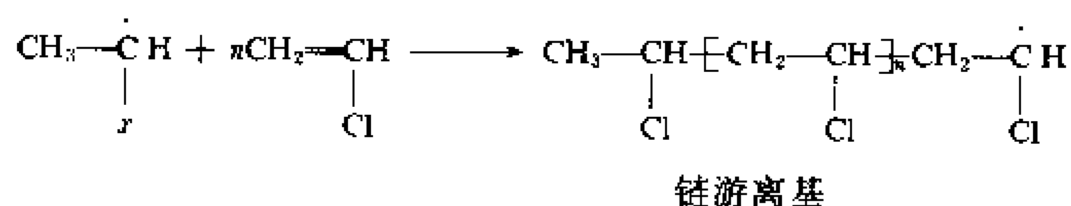
链增长是游离基反应，是主体反应。由于游离基的活性很大，在链增长的同时还可能存在其它反应，如链转移反应。现将链转移反应的几种方式叙述如下：

(1) 向单体转移　链游离基不与单体进行链增长反应，而是把活性基(独电子)转移到单体上去，链游离基本身变成稳定的大分子，这种反应进行可能性的大小和各种单体的结构特点有关。例如聚氯乙烯在链增长中，长链游离基的活性基，可能转移到单体氯乙烯分子上去，其转移方式有两种：



不论以哪种方式进行链转移，与链增长反应相比较，链转移的可能性都是比较小的，聚氯乙烯的平均聚合度较高(600～1500)就说明了这一点。

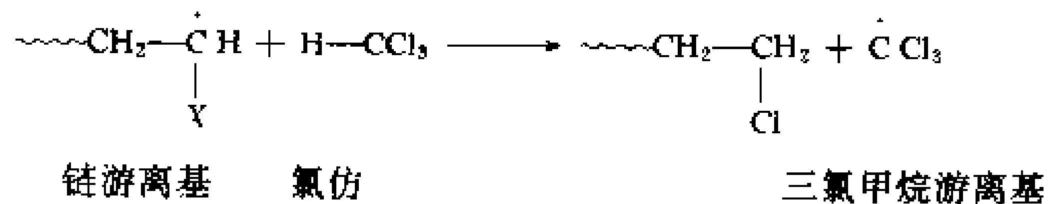
在链转移反应中，由于又产生了新的单体游离基，它又可以与单体作用开始一个新的链增长反应：



链游离基

链转移后所产生的游离基的活性，如果与原链游离基相差不大，则对链增长反应速度影响不大。但往往会有一部分比原游离基的活性有所降低，或者一部分新的游离基与其它物质起了副反应而不继续进行链增长反应，这两种情况都相当于降低了游离基的总浓度，都会使链增长反应速率下降。

(2) 向活性溶剂转移　在链增长反应的同时，链游离基可能与某些具有活性的溶剂进行链转移反应(由于溶剂分子结构的不同，能不同程度地和链游离基进行链转移反应，我们把易与链游离基进行链转移反应的溶剂叫活性溶剂，如氯仿、四氯化碳都是活性溶剂)，例如：

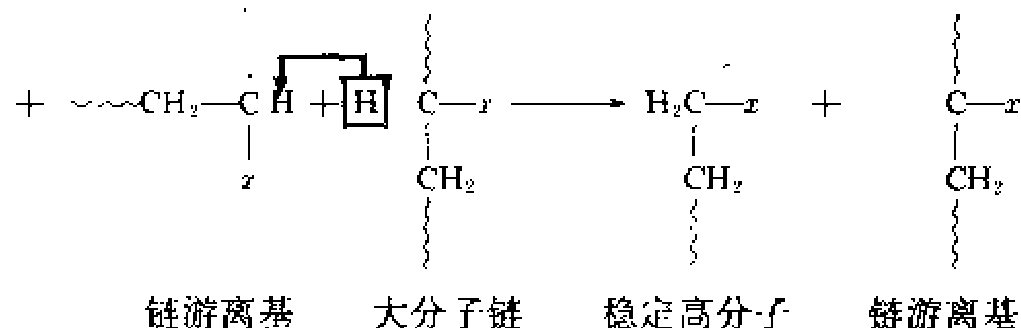


链游离基　　氯仿　　　　　　三氯甲烷游离基

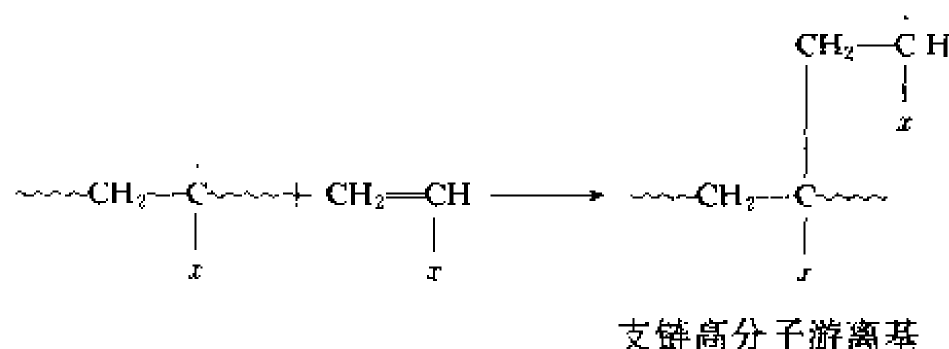
这样，链游离基的活性转向溶剂，生成一个稳定的聚合物大分子，及一个新的三氯甲烷游离基($\dot{C}Cl_3$)。三氯甲烷游离基的活性仍很大，它象单体游离基一样，能重新进行链引发及链增长反应。

由此可见，这种链转移越容易，聚合物的平均分子量越小。

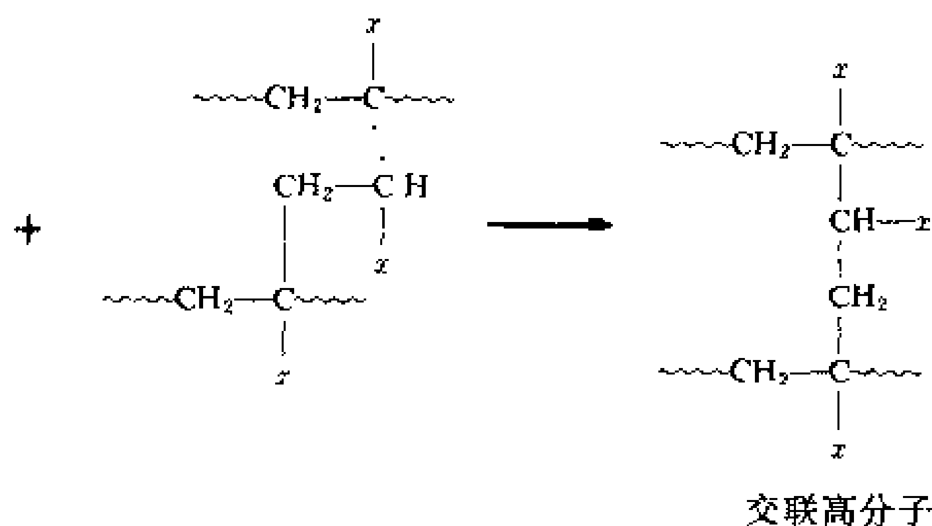
(3) 向大分子转移　　链游离基还可能向聚合物大分子转移，使聚合物发生支化或交联反应(线型高聚物生成具有支型高聚物的反应叫支化反应，生成体型高聚物的反应叫交联反应)。支化和交联反应多发生在大分子链节的叔碳原子上：



支化反应：



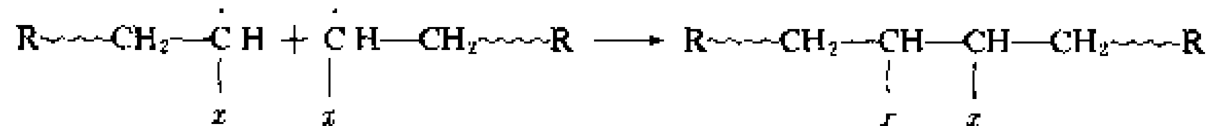
交联反应：



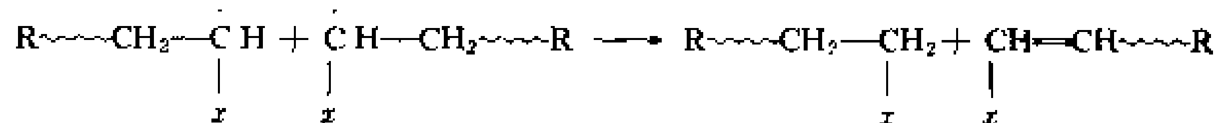
4. 链终止反应

链终止反应有双基结合和双基歧化两种方式。

(1) 双基结合反应　　两个游离基上的孤电子相互配合成对，形成一个共价键，同时把两个游离基结合成一个稳定的大分子，反应终止。



(2) 双基歧化反应　　两个链游离基发生歧化反应，通过氢原子的转移，产生一个末端饱和的大分子链和另一个末端不饱和的大分子链。二者都失去了活性。



双基结合反应的结果使聚合物的聚合度增加，大分子的两端是引发剂的残基；双基歧化反

应的结果是大分子的聚合度没有变化，与链游离基反应的聚合度相同，大分子产物只有一端有引发剂的残基。

二、游离基型加聚反应速率及其加聚物分子量的控制

1. 温度的影响

温度对聚合反应速率的影响是十分明显的，尤其是对热引发聚合和引发剂聚合的影响更为显著。温度升高，聚合速率提高。聚合反应在室温附近范围内，每升温 10℃，聚合速率提高 2～3 倍。升温可缩短生产周期，但由于温度升得过高也会引起一些副反应，如高温下可能发生解聚反应（由长链的聚合物分解成较短的聚合物的过程）。因为解聚反应的活化能（41.8～108kJ/mol）较链增长反应的活化能（29.3kJ/mol）为高，所以升温过高则有利于解聚反应，例如当升温超过 60℃时，解聚反应速率明显提高。很明显在某一温度，链增长反应速率与解聚反应速率相等时，链增长反应实际已经停止了。人们把这个温度称作某单体的聚合最高温度，用 T_c 表示。如苯乙烯的 $T_c=310℃$，甲基丙烯酸甲酯的 $T_c=220℃$、乙烯的 $T_c=407℃$ 等。T_c 可作选择聚合工艺的条件之一。

温度对聚合度的大小也有一定的影响。温度升高，引发剂分解速率增高，生成更多的游离基，导致链引发、链转移、链终止等反应的速率都相应增加，而使高聚物的聚合度降低，分子量减小。

热引发与引发剂引发聚合相同，高聚物的聚合度随温度升高而降低。

2. 压力的影响

压力对气相的游离基加聚反应的影响也是很明显的。对液相、固相聚合反应影响较小，如乙烯聚合的气相反应聚合速率随压力增大而迅速上升。

聚乙烯的分子量随加聚反应压力的升高而升高，如在 50MPa 时聚乙烯的分子量只有 2000，而当压力在 150～200MPa 时，可得分子量为 10^5～5×10^5 的聚乙烯。

3. 单体的纯度及浓度的影响

单体的纯度对聚合反应有很大的影响，许多杂质起到了阻碍聚合反应的作用。因此必须严格控制单体的纯度。如高压聚乙烯要求单体纯度为 99.8—99.9%，聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯要求单体中乙炔、乙醛的含量不超过 10ppm。否则，高聚物将难以生成。单体中的杂质除影响聚合速率外，还影响聚合物的分子量。如聚甲醛的单体甲醛中若含有微量杂质就难以获得高分子量产物。因此，人们正在努力制备超高纯单体。

溶液聚合时反应速率及高聚物分子量都比较低，原因是溶剂分子的存在减少了单体与活性链的碰撞机会。另外，由于单体浓度的降低，链增长反应速率降低，但链转移反应速率却不因浓度降低而下降。因此，链转移反应显得突出了，所以聚合物分子量有所下降。

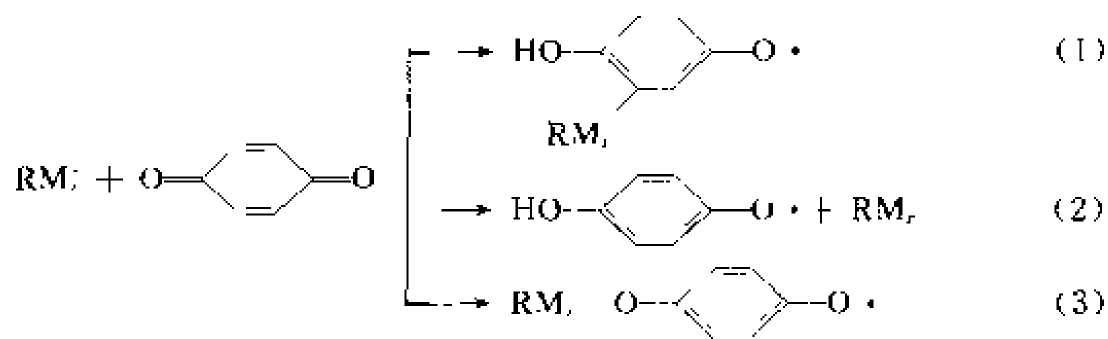
4. 引发剂的影响

在聚合全过程中，引发剂对总聚合速率有决定性的影响。在一定温度下，可以认为聚合速率主要决定于引发速率。引发剂的量的增加，聚合速率也提高。为了提高聚合速率是否可以尽量增大引发剂的用量呢？显然不行，因为引发剂的用量直接影响聚合物的分子量。引发剂的用量过多，聚合物的分子量会下降。因此合成高聚物时，一定要控制好引发剂用量。

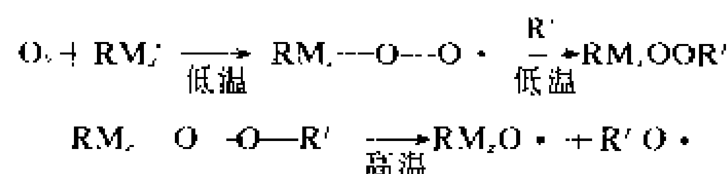
5. 阻聚剂及缓聚剂

在聚合反应中，为控制一定的转化率，往往加入一些阻聚剂，让反应“停止”。阻聚剂是能迅速与初级游离基或链游离基作用而使链终止的一些物质，即使聚合速率降低为零的物质。例

如，苯醌与游离基反应机理如下：



上述三种游离基均较稳定，难以再引发单体。(1)、(2)为双基歧化终止，(3)为双基结合终止。苯醌、硝基苯类、芳胺类、氧、NO、苯酚等均为常用的阻聚剂，用量为 0.1～0.0001%，就可达到阻聚效果。O_2、三苯甲基游离基在低温时可阻聚，高温时又可引发，具二重性。



还有不少物质，如亚硝基苯，兼有阻聚作用和缓聚作用，即既产生诱导期，诱导期过后，又使聚合速率降低。亚硝基苯本身是阻聚剂，但与游离基的反应产物则为缓聚剂。

三、加聚反应的实施方法

1. 本体聚合

不加其他介质，只有单体本身在引发剂或催化剂、热、光、辐射的作用下进行的聚合称为本体聚合。本体聚合反应可分为均相与非均相两种。

如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体，可进行均相本体聚合反应，聚合产物能溶解在单体中。这样的聚合产物透明度好。

如乙烯、氯乙烯、丙烯腈等经本体聚合后，生成的聚合物不能溶解在单体中，而呈不透明白色颗粒状析出，为非均相本体聚合。

本体聚合生产中关键问题是反应热的排除。散热不良，轻则影响产物机械强度，重则温度失调，引起爆聚。改进办法是采用两段聚合：第一阶段保持较低转化率，10～40%不等，这阶段体系粘度较低，散热容易，可在大反应釜中进行。第二阶段进行薄层（如板状）聚合，或以较慢的速度进行。

本体聚合优点是产品纯净、含杂质少，尤其可以制透明制品（如有机玻璃），适于制板材和型材，所用设备也较简单。

2. 悬浮聚合

单体以小液滴状态悬浮在水中进行的聚合叫悬浮聚合。

悬浮聚合是以水为介质，另加分散剂，在强力搅拌下将单体分散为无数微小的液珠，所用的引发剂是油溶性的，只溶于单体而不溶于水。在每一个小液珠中所进行的聚合反应，可以看作是小液珠内的本体聚合反应。若聚合产物不溶于单体而析出者，则为非均相悬浮聚合，若聚合产物溶于单体者就为均相悬浮聚合。凡可以进行本体聚合的大都可以进行悬浮聚合。因悬浮聚合的反应是在水中进行的，聚合体系不粘稠，易传热，易控制聚合，分子量分布较均匀，聚合物颗粒微小。但因在反应中加入分散剂，而降低了聚合物的纯度和透明度。

常用的悬浮分散剂，分为水溶性的高分子化合物，如聚乙烯醇、明胶、淀粉、甲基纤维素、纤维素衍生物、苯乙烯与顺丁烯二酸酐的共聚物等；难溶的无机物如碳酸钙、碳酸钡、磷酸钙、滑

石粉、硅藻土硅酸盐等。

3.溶液聚合

将单体溶于溶剂中进行聚合的方法叫溶液聚合。生成的聚合物能溶于溶液的叫均相溶液聚合;生成的聚合物不溶于溶剂而析出的叫非均相溶液聚合。

溶液聚合的优点是:该反应因以溶剂为传热介质,易将聚合热分散,聚合温度易控制;又因用溶剂后体系聚合物浓度较低,不易进行转移、支化、交联等副反应,使反应的副产物较少;因反应体系粘度不大,低分子物容易排除;在制造涂料、粘合剂、纺丝浆时,聚合后的溶剂不需除去便可直接使用等等。溶液聚合的缺点是:由于单体被溶剂稀释,浓度较低,聚合速度较缓慢;产物的平均分子量较低;因用了溶剂而提高了生产成本。

聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸和聚丙烯酰胺等常用溶液聚合法合成。

4.乳液聚合

乳液聚合是单体在乳化剂的作用及机械搅拌下,在水中形成乳液而进行的聚合反应。

在乳液聚合中,加入水中的乳化剂都是表面活性剂,最常用的是皂类如长链脂肪酸的钠、钾、铵盐等。

常用乳液聚合物的配方如下:

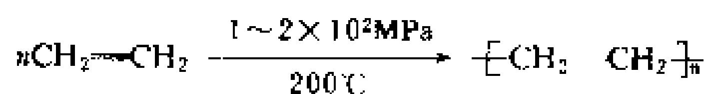
组分	含量
水	70—40%
单体	30—60%
乳化剂	单体的 0.2—0.5%
引发剂	单体的 0.1—0.3%

乳液聚合具有聚合速率快,产物分子量较高(如苯乙烯 80℃本体聚合分子量为 3×10^5,而同温下苯乙烯乳液聚合分子量则为 1.5×10^6),反应温度较低,传热控温容易。尤其是在反应后期,体系的粘度很低,适于制备粘度较大的高聚物。乳液聚合多用于制造合成橡胶,如丁苯、丁腈、氯丁橡胶。同时广泛用于制造油漆、粘合剂、涂料等。

四、用游离基加聚反应合成的几种聚合物

1.聚乙烯(高压聚乙烯)

聚乙烯是用乙烯作单体,经聚合反应制得的。反应式如下:



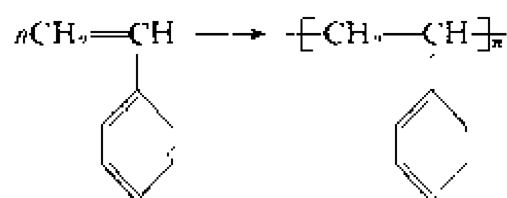
$$nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow[200℃]{1\sim2\times10^2MPa} \left[CH_2-CH_2\right]_n$$

因此法采用高压,故称产品为高压聚乙烯(另外还有用低压法制得的,称低压聚乙烯)。反应历程是按游离基方式进行的,可采用本体聚合方法。一般用氧与乙烯作用生成过氧化物引发剂,也可以直接用过氧化物(如过氧化苯甲酰)作引发剂。高压法生产的聚乙烯在结构上含有较多的支链,产物的相对密度约为 0.92,比低压聚乙烯(密度为 0.94～0.96)密度小,所以又叫低密度聚乙烯。高压聚乙烯的分子量为 3 万～6 万,软化点为 105～120℃,具有良好的机械强度、电绝缘性、耐寒性、耐辐射和化学稳定性;吸水透气性低、无毒。在工农业、国防上广泛用作包装覆盖用薄膜、农用薄膜、抽丝织网、电缆及电子设备上的绝缘层及各种吹塑、注塑、挤塑制品。聚乙烯在世界塑料总产量上占首位。单体乙烯是石油裂解气的主要成分,来源多,而且便宜。聚

乙烯的生产，在国民经济中占重要地位。

2. 聚苯乙烯

聚苯乙烯是用苯乙烯作单体，通过本体或悬浮聚合方法制成：

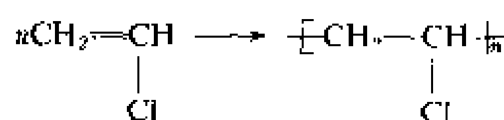


聚苯乙烯分子量为5～10万，相对密度为1.04～1.065，易溶于有机溶剂（芳烃、卤代烃、酯、醚，但不溶于醇中），耐酸耐碱，机械性能一般，透明度较好，电性能优良，是很好的高频绝缘材料。聚苯乙烯的缺点是质脆、不耐冲击、软化点低(80℃左右)。为克服这些缺点，一般采用改性聚苯乙烯，如用丁二烯与苯乙烯共聚产物，可大大提高韧性和耐冲击性。用甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚，产物的透明性更好。用丙烯腈与苯乙烯共聚，产物的强度、耐磨性、耐油性均有提高。丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的共聚物，兼有纤维、橡胶、塑料的综合性质，又称ABS塑料。

聚苯乙烯用注模、压制、挤出等方法可制成各种工业用品、仪表外壳、仪器零件、高频绝缘件及日用品等。

3. 聚氯乙烯

单体氯乙烯用悬浮乳液聚合或本体聚合制成聚氯乙烯：



聚氯乙烯相对密度为1.35—1.45，分子量为3.6～8.5万，化学性质稳定，耐酸、耐碱、不溶于液体氯乙烯，但溶于N,N-二甲基甲酰胺、环己酮等有机溶剂。聚氯乙烯机械性能、电性能良好，但耐热性较差，软化点为80℃。130℃时析出HCl气体。由于聚氯乙烯原料来源丰富，价格低廉，用途广泛，因此是目前世界上生产最多的塑料之一。

聚氯乙烯制品可分为硬质和软质两种，硬质聚氯乙烯多采用分子量较小的树脂，可制成板材，管材，代替木材、钢材。软质聚氯乙烯多采用分子量较大的树脂，并加入大量(30～70%)的增塑剂，* 如邻苯二甲酸二丁(辛)脂。

软质聚氯乙烯可以用挤压法制成各种包装用及农用薄膜、人造革、软管、绝缘电缆、日用品等。聚氯乙烯树脂溶于苯-丙酮溶剂，可以抽丝成纤维——氯纶。

聚氯乙烯使用温度范围在－15～60℃。抗冲击强度不高，为提高聚氯乙烯的强度，可用氯乙烯与丙烯酸酯共聚，或氯乙烯与丙烯腈共聚，都可以提高抗冲击性和耐热性。

12-4 离子聚合反应及配位聚合反应

离子聚合反应和游离基聚合反应相似，也是连锁反应，可以分为链引发、链增长、链终止等步骤。离子聚合反应的活性中心是正离子或负离子而不是游离基。

若单体烯类分子中的基团(X)是给电子基团(R—，RO—等)则多属正离子聚合反应。

* 增塑剂：一般是指一些低分子的酯类，溶于高聚物中，使高聚物大分子链排列疏松，降低了链间作用力，有利于链段运动。加入这些低分子化合物后，高聚物变得柔软、易折叠，可制成软制品，如薄膜等。另可降低成膜温度。

$\overset{\delta-}{CH_2}=\overset{\delta+}{C}H$ 型单体结构具有正、负偶极，如异丁烯 $CH_2=C(CH_3)_2$ 乙烯基醚 $CH_2=CH-OR$ ，四氢呋喃 $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$ 等。

一、正离子聚合反应

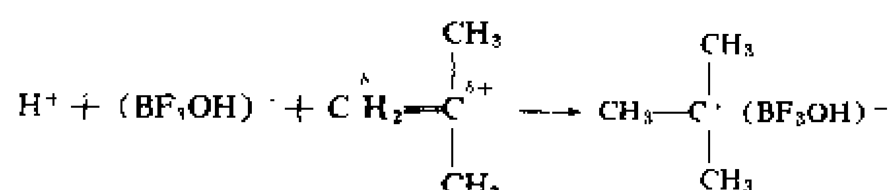
离子聚合反应利用催化剂促使链开始。正离子聚合反应所应用的催化剂是亲电试剂。使用时往往还加入一些助催化剂如水、醇、醚、卤代烷等。现以异丁烯的聚合说明正离子聚合反应历程。

1. 链引发

催化剂与助催化剂首先生成络合物（有效催化剂）

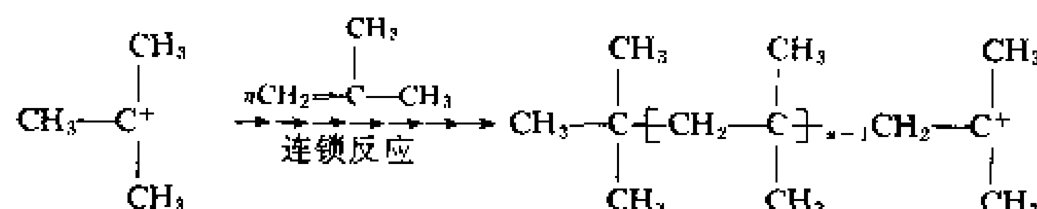


$$BF_3+H_2O \longrightarrow H(BF_3OH) \rightleftharpoons H^+ + (BF_3OH)^-$$



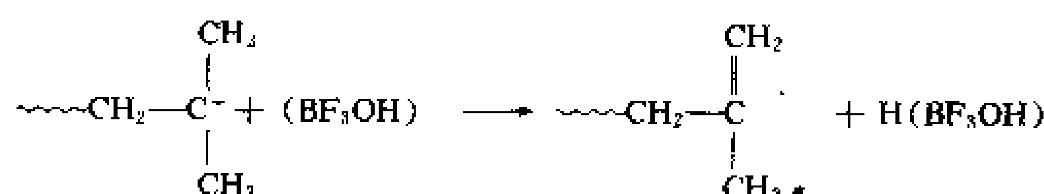
$$H^+ + (BF_3OH)^- + CH_2=\overset{\delta+}{C}(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)_2\,(BF_3OH)^-$$

2. 链增长



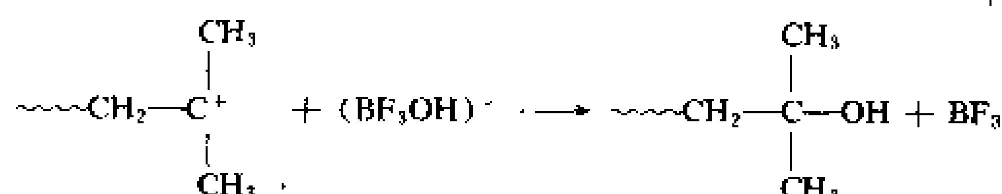
$$CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{连锁反应}]{nCH_2=C(CH_3)-CH_3} CH_3-C(CH_3)_2\!\left[CH_2-C(CH_3)_2\right]_{n-1}CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2$$

3. 链终止



$$\sim\sim CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2 + (BF_3OH)^- \longrightarrow \sim\sim CH_2-C(=CH_2)-CH_3 + H(BF_3OH)$$

以上反应生成端基不饱和的高聚物而使链终止。还可以生成端基为羟基的高聚物或以其它方式实现链终止。



$$\sim\sim CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2 + (BF_3OH)^- \longrightarrow \sim\sim CH_2-C(CH_3)_2-OH + BF_3$$

聚异丁橡胶耐热性、气密性、耐化学及耐老化性都很好，但由于主链上含有大量甲基侧基，所以大分子柔顺性较差，性能介于橡胶与塑料之间。又因弹性较差，主链上无发生硫化反应的双键，故一般不用它单独做橡胶制品，而是多与其它橡胶共聚，以克服上述缺点。

二、负离子聚合反应

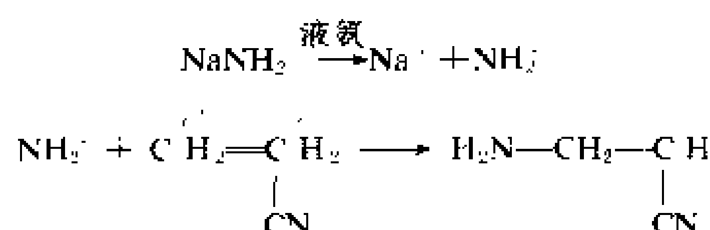
若 $CH_2=CH(x)$ 型单体结构中的 x 为吸电子基团（如 $-CN$，$-COOR$ 等），则大多数产生负离子聚合反应。

负离子聚合反应所用的催化剂是亲核试剂如$NaNH_2$、烷基金属化物（如AlR_3），以及

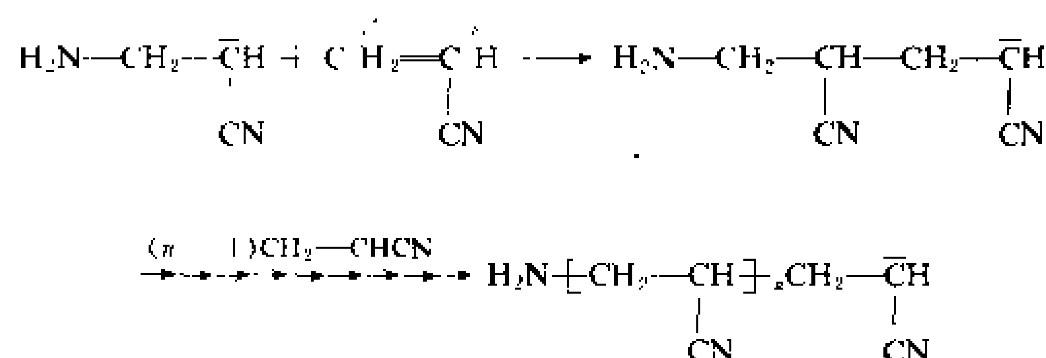
RONa、KOH 等。

负离子聚合反应分三步进行，如 $CH_2{=}CH{-}CN$ 的聚合步骤可表示如下：

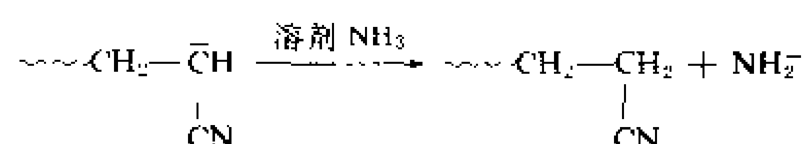
1. 链引发



2. 链增长



3. 链终止



如果反应体系无杂质，负离子聚合反应很难发生链终止反应。结果是反应"暂停"在链增长阶段，而每一个长链的端基是负碳离子仍具有反应活性，人们称这类聚合物叫"活的高分子"。由于这类反应无链转移，在未加入其它物质（如上例中的 NH_3 分子）前也不发生链终止反应，因此，负离子聚合反应的产物其分子量分布很窄。活的高分子，有许多用途，如可以制成很整齐的嵌段共聚物就是一例。

三、游离基聚合与离子聚合的比较（见表 12-2）

四、配位聚合反应

配位聚合反应是使用新型配位催化剂—— 齐格勒（Ziegler）-纳塔（Natta）催化剂进行的催化聚合反应。这类反应是连锁反应，低压聚乙烯、定向聚丙烯就是应用配位催化剂生产的。此类聚合反应的链增长的历程，是先由烯烃或二烯烃单体的 C═C 双键与配位催化剂的活性中心 ——过渡元素原子（Ti、V、Cr、Mo、Ni 等）上的空 d 轨道进行配位，然后进一步发生移位，使链节增长，这样继续进行下去，生成大分子。

表 12－2 游离基聚合与正、负离子聚合反应比较

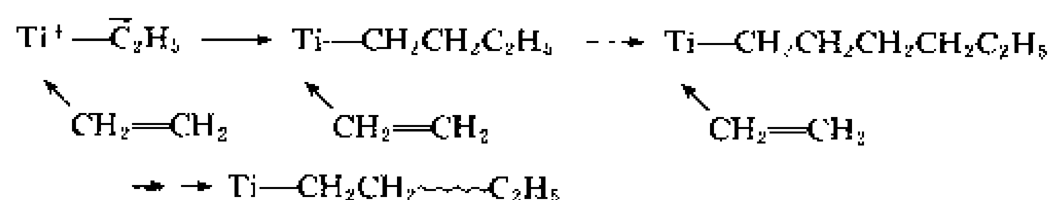
项目 \ 反应	游离基聚合	正离子聚合	负离子聚合
历 程	链 式	链 式	链 式
活性中心	游离基 $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}\cdot$	正碳离子 $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}^{+}$	负碳离子 $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}^{-}$

续表 12—2

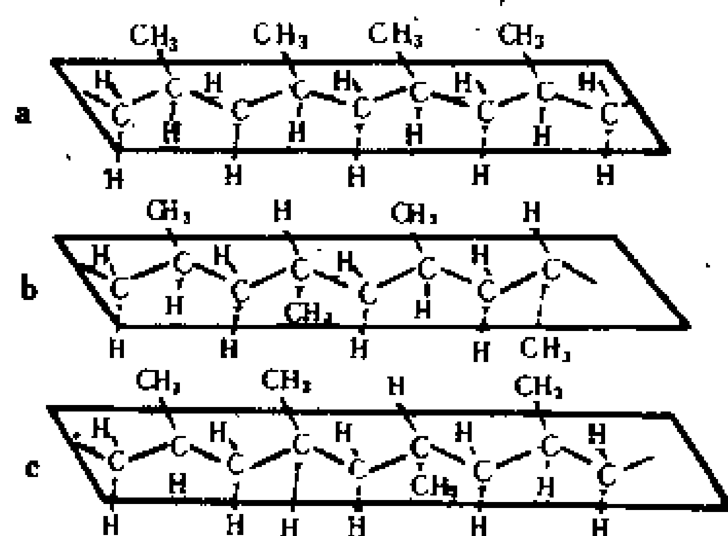
项目＼反应	游离基聚合	正离子聚合	负离子聚合
单体	$CH_2=CH-X$ X 为弱吸电子基	$CH_2=CH-X$ X 为斥电子基	$CH_2=CH-X$ X 为吸电子基
引发剂或催化剂	过氧化物 偶氮化物	质子酸 路易士酸等	碱金属 负碳离子路易士酸
阻聚剂	对苯二酚等	H_2O、醇、酸 酯、胺等	含活泼氢物质 及 CO_2、O_2 等
聚合温度	50—80℃	0℃以下	0℃以下或室温
聚合方法	本体聚合 溶液聚合 悬浮聚合 乳化聚合	本体聚合 溶液聚合	本体聚合 溶液聚合

配位聚合反应所应用的催化剂由主催化剂及助催化剂组成。主催化剂常用 $TiCl_4$、$TiCl_3$、$TiBr_4$、VCl_3、$ZrCl_3$ 等，助催化剂常用三乙基铝 $(C_2H_5)_3Al$，一氯二乙基铝 $(C_2H_5)_2AlCl$ 等。

例如乙烯在 $Al(C_2H_5)_3$-$TiCl_4$ 催化剂的作用下生成聚乙烯。聚乙烯分子链的增长可用下式表示：



烯烃分子结合在金属与烷基之间。该产物较高压聚乙烯的密度大故又称高密度聚乙烯。大分子链上支链较少，质坚，机械强度大，熔点在125—135℃之间。低压聚乙烯是通用的热塑性塑料，供制电气、仪表的壳体和零部件、管材、电缆绝缘层、以及日用器皿等。



a：聚丙烯主链上的取代基——甲基分布在主链平面的一侧，称为全同立构高聚物。

b：聚丙烯主链上的取代基——甲基有规则地分布在主链平面的两侧。称为间同立构高聚物。

c：聚丙烯主链上的取代基——甲基无规则地分布在主链平面两侧，称为无规高聚物。

低压聚乙烯的生产因不需高压，设备简单，是它的优点。但因催化剂成本高，催化剂效率低，后处理烦琐等使低压聚乙烯成本增高，这是该法的缺点。

配位聚合的另一特点是：由 α-烯烃或二烯烃作单体的聚合物的链节，排列具有立体构型的规整性。因为配位聚合反应是通过催化剂活性中心进行配位反应来实现链增长的，配位聚合反应具有立体定向性，所以生成的大分子链节的排列有立体定向性（又称立体规整性）。因此，配位聚合属于定向聚合。左下图以聚丙烯为例来说明大分子链节的立体构型。

利用齐格勒-纳塔催化剂，经配位聚合反应制备的聚丙烯是全同或间同立构的聚合物。这种控制反应条件，使单体分子在聚合物中保持一定的空间构型的聚合反应叫定向聚合反应。

定向聚合产物如全同立构聚丙烯与无规立构聚丙烯比较，其性质有很大的差别。全同立构聚丙烯的软化点为 158～170℃，密度为 0.92，还溶于乙醚、正庚烷；而无规立构聚丙烯软化点为 75℃，密度为 0.85，易溶于乙醚、正庚烷中。定向聚合产物的优点是能合成有特殊性质的高聚物。

12-5　共聚合反应

两种或两种以上单体在一起进行的加聚反应叫共聚合反应，简称共聚。共聚产物分子链中含有两种或两种以上单体链节，这种产物称作共聚物。主链结构的这一特点，共聚物不同于由同一单体形成的高聚物——均聚物。共聚物能把两种或两种以上均聚物的特性综合到一种高聚物中。

一、依照二种单体链节的排布序列

大致可以分为以下几种共聚反应（A、B 代表二种单体链节）：

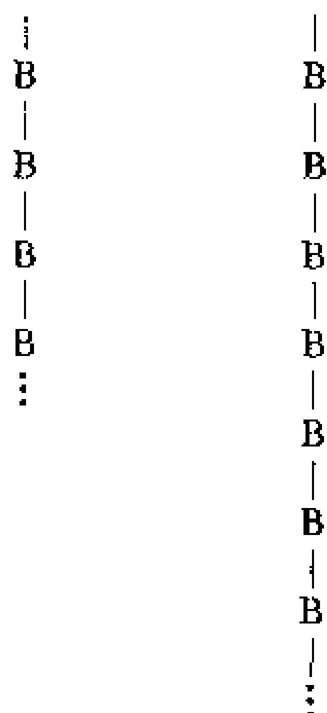
1. 交替共聚……A—B—A—B—A—B—A—B……

2. 无序共聚……A—B—B—A—B—B—B—A—A—A……

3. 嵌段共聚……A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—B—B—A—A—A—……

4. 嵌均共聚……A—A—A—A—B—A—A—A—A—A—B—B—A—A—A

5. 接枝共聚……A—A—A—A—A—A—A—A—A—A……

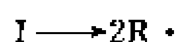


许多适于进行游离基加聚反应，离子、配位聚合反应等的单体大都可以进行共聚合反应并生成性能得以改善的共聚物。

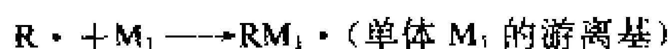
二、共聚反应的历程及竞聚率

游离基共聚反应由以下几步组成：

1. 链引发



引发剂　　初级游离基

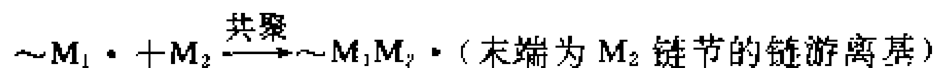




2. 链增长







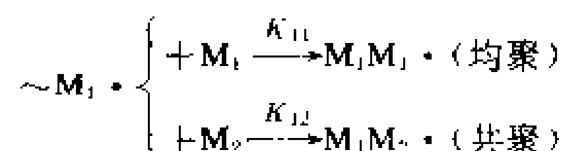


3. 链终止与链转移

与均聚反应的链终止、链转移基本相似，这里不再重复。

共聚反应中的链增长是转化为共聚物的关键反应。现将以上讨论的四种链增长反应的能力(此处用反应速率来衡量)作相对比较：

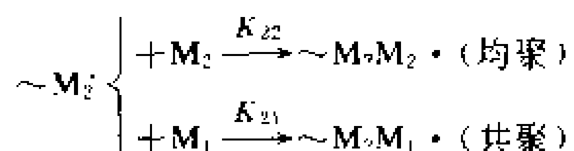
链游离基$\sim M_1\cdot$的链增长有两种可能：



定义竞聚率$r_1=\frac{K_{11}}{K_{12}}$($K_{11}$,$K_{12}$分别为$\sim M_1\cdot$的均聚反应和共聚反应速率)。

若$K_{12}>K_{11}$,则$r_1<1$,说明单体M_1共聚倾向较大，也是产生共聚物的条件之一。

同理，链游离基$\sim M_2\cdot$的链增长反应也有两种方式。



定义$r_2=\frac{K_{22}}{K_{21}}$,若$K_{21}>K_{22}$,则$r_2<1$,说明单体$M_2$进行共聚的倾向较大，也是产生共聚物的条件之一。

二元共聚反应中两种单体的竞聚率r_1r_2的数值是可以通过实验测得。一般说来不同单体对r_1、r_2数值存在以下三种情况，反应三种共聚反应：

(1)当$r_1<1$,$r_2<1$时，反映了两个单体进行共聚反应的能力都比各自进行均聚反应的能力大。可以得到无序共聚物。当r_1,$r_2<<1$,其值更小且接近于0时，表现共聚倾向更大，可以得到交替共聚物。

(2)当$r_1>1$,$r_2>1$时，说明两种单体不易进行共聚，若共聚也只能得到嵌段共聚物(其中r_1或r_2之值接近于1)。

(3)当$r_1<1$,$r_2>1$,反映了单体M_1进行共聚反应能力大而M_2则进行均聚反应能力大，故可以得到嵌均共聚物($r_2<1$,$r_1>1$也可得到嵌均聚合物。)

知道了这三种情况以后，可以估计各对单体进行共聚反应时，大致会得到什么样的共聚物。

三、几种重要共聚物

1. 聚丙烯腈(腈纶)

聚丙烯腈或含有少量(<15%)其它单体的丙烯腈共聚物,是合成纤维中三大品种之一。俗称腈纶(人造羊毛)。由于聚丙烯腈弹性差,染色性差,一般用三元共聚克服以上缺点。其方法是加入5—10%的第二种单体丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯,再加入1—3%的第三种单体乙烯磺酸钠或2-乙烯吡啶。得到的共聚产物能提高弹性及染色力。

2. 丁苯橡胶

丁苯橡胶是丁二烯与苯乙烯共聚而得的弹性体。丁苯橡胶的耐磨性、耐老化性较天然橡胶为好,但机械性能较差。

丁苯橡胶按合成时两种单体最初原料比,即丁二烯:苯乙烯为90:10,70:30,50:50,将产品代号分别定为丁苯-10,丁苯-30、丁苯-50。苯乙烯含量增加,共聚物弹性下降,塑性、硬度提高。丁苯-10耐寒性最好。一般常用的丁苯橡胶中苯乙烯链节组分为20—30%。

第十三章　高聚物的化学反应

高聚物化学反应是研究高聚物分子链上或链间化学变化的过程。利用这些反应，可以合成新的高聚物；可以对天然或合成高聚物进行改性，可以通过高聚物反应研究高聚物的结构、破坏因素及其规律。尤其是近年来人们利用高聚物化学反应合成了许多具有特殊功能的高聚物。因此，高聚物化学反应的研究已成为高分子化学的重要领域。

探工专业所用的高聚物，尤其是做钻井泥浆助剂的高聚物，应具有相当的溶水性。而前面所讲的高聚物，如合成纤维、塑料橡胶等都是不具有溶水性的。为使高聚物具有溶水性，除在聚合（如丙烯酸聚合成聚丙烯酸、醋酸乙烯与顺丁烯二酸的共聚物）时就引入了亲水基团外，还需利用高聚物的化学反应，把亲水基团引入高聚物的主链上，或把高聚物的侧基经化学反应改造成亲水基团的侧基。这样使高聚物在保持一个长长的共价碳链的前提下，有了一些亲水基团。

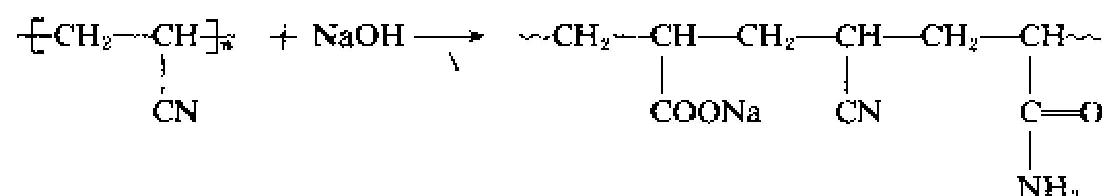
高聚物的化学反应可以分为高聚物的官能团反应、高聚物的降解与交联反应以及化学接枝等反应。

13-1　高聚物的官能团反应

高聚物的官能团反应，是指天然或合成高聚物，在化学试剂的作用下，高聚物的侧基官能团进行的某些化学反应，以及高聚物分子内官能团反应，如水解、酸化等。现举几个实例：

一、腈纶的水解

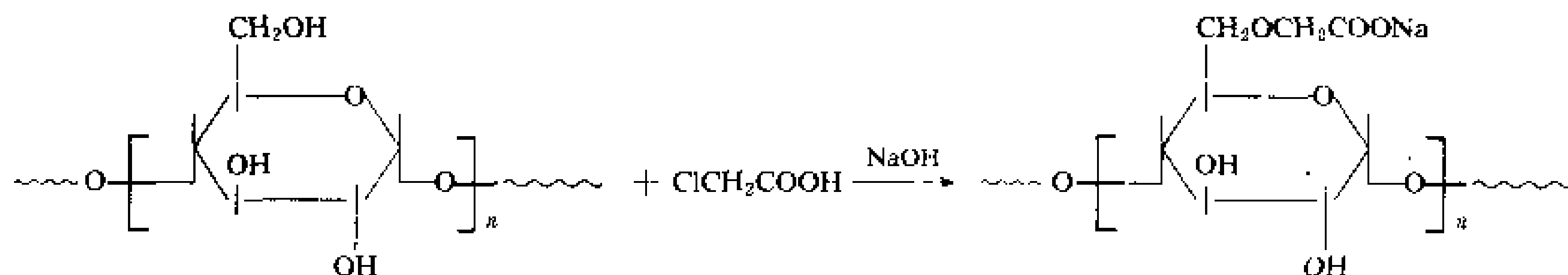
腈纶（聚丙烯腈）在碱的水溶液的作用下，氰基部分地水解成羧基、酰胺基。



其水解产物——水解腈纶是具有一定絮凝作用的降失水剂。

二、淀粉的醚化

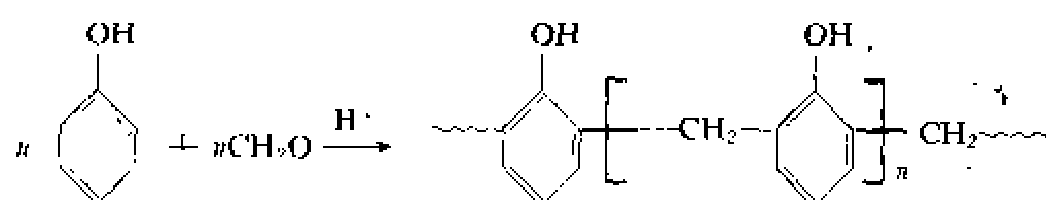
淀粉与氯乙酸在 NaOH 作用下，生成羧甲基淀粉醚。



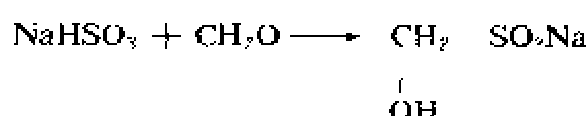
该反应是将淀粉中的羟基改造成亲水性较强的羧基。从而使不溶于水的淀粉，成为可溶性淀粉。该产品可以代替腈纶作降失水剂。

三、磺甲基酚醛树脂

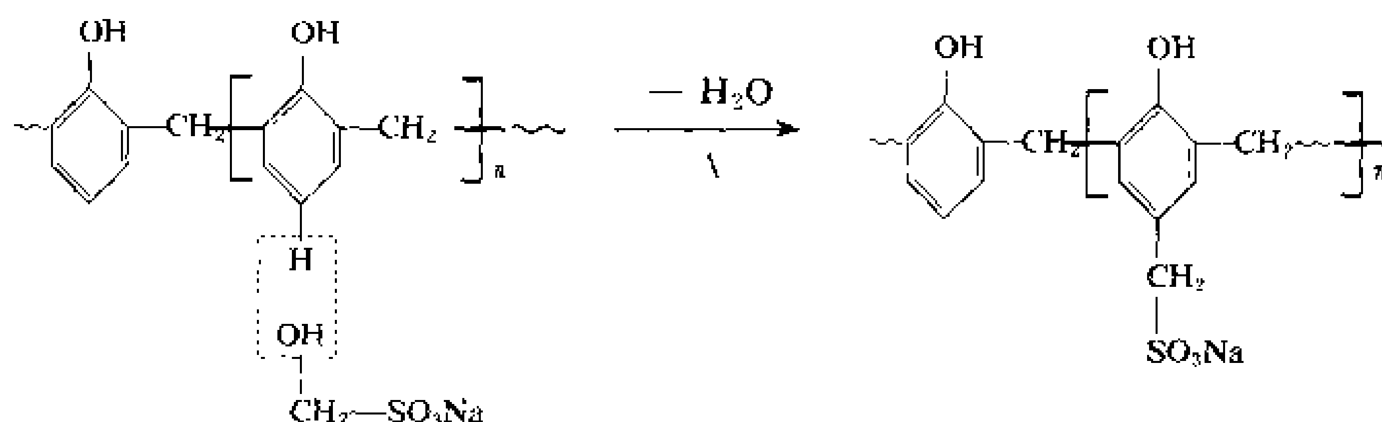
苯酚与甲醛在无机酸作用下，生成线型高聚物——线型酚醛树酯，它的主要用途是生产酚醛清漆。



若反应开始时，加入过量甲醛及亚硫酸氢钠。便同时发生另外的反应：

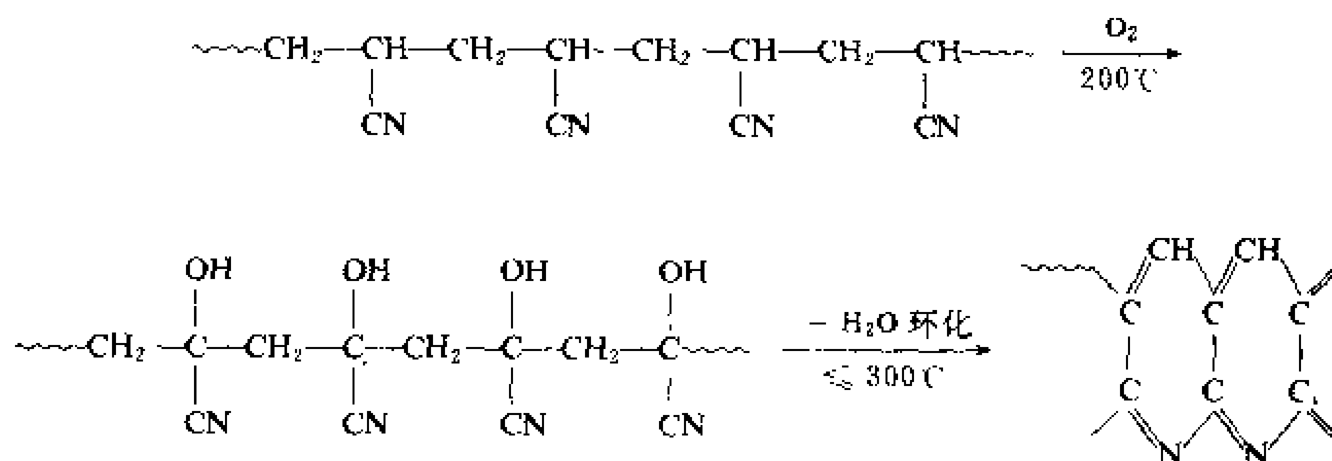


该反应的产物，与线型酚醛树脂进一步反应：



产物为磺甲基酚醛树脂。由于引入了磺酸基，使其具有良好的溶水性。该产物是具有耐高温的降失水剂。

四、聚丙烯腈碳素纤维的制造



碳素纤维是近年发展起来的一种高强度纤维，它与树脂、金属、陶瓷、玻璃等材料复合后，制成的各种新型材料，具有比重小、抗疲劳、耐高温、耐腐蚀等优点，被广泛应用于航空、航天、航海、化工等领域作为结构材料，取代或部分取代了某些重金属、非金属材料。

由于高聚物的结构复杂，分子链长短不一，参加反应的最小单位是链节而不是分子。所以与低分子化合物的反应相比，它具有反应产物不均匀并且很复杂，反应速度缓慢等特点。

高聚物的官能团反应因未涉及到聚合度的改变（或改变不大），因此这类反应又称相似聚合度的高聚物的化学反应。

高聚物的官能团反应的又一特点是不均匀性。如水解腈纶的侧基有羧基、酰胺基及未反应的氰基。而且官能团的分布也不均匀。

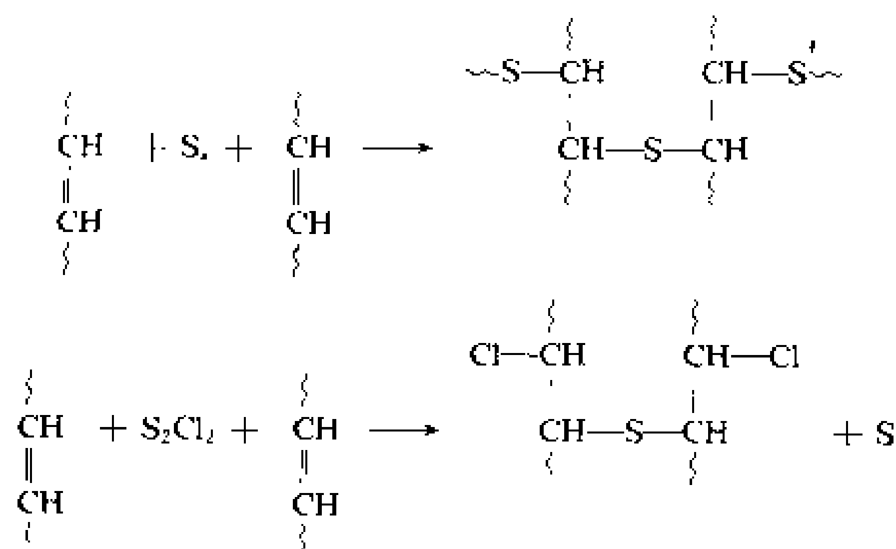
13-2 高聚物分子的交联与降解反应

一、高聚物分子的交联反应

高聚物的交联反应是指高聚物自身反应或高聚物与交联剂反应，而使高聚物的聚合度上升，形成网状或体型结构的过程。交联后的高聚物的物理-力学等性质将发生显著变化，如热稳定性、机械强度提高，溶解性降低等。

1. 橡胶的硫化

橡胶是二烯烃类聚合物或二烯烃的共聚物。工业上用硫磺或氯化硫作为交联剂，其反应如下：

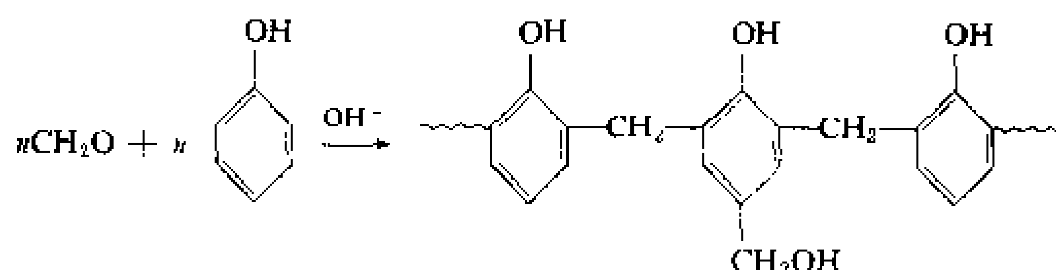


以上这个过程叫橡胶的硫化。橡胶本身的熔点低、发粘、抗张强度低，完全不能应用；硫化后的橡胶其物理性大大改善，具有高弹性，韧性强，耐磨性好等优点。

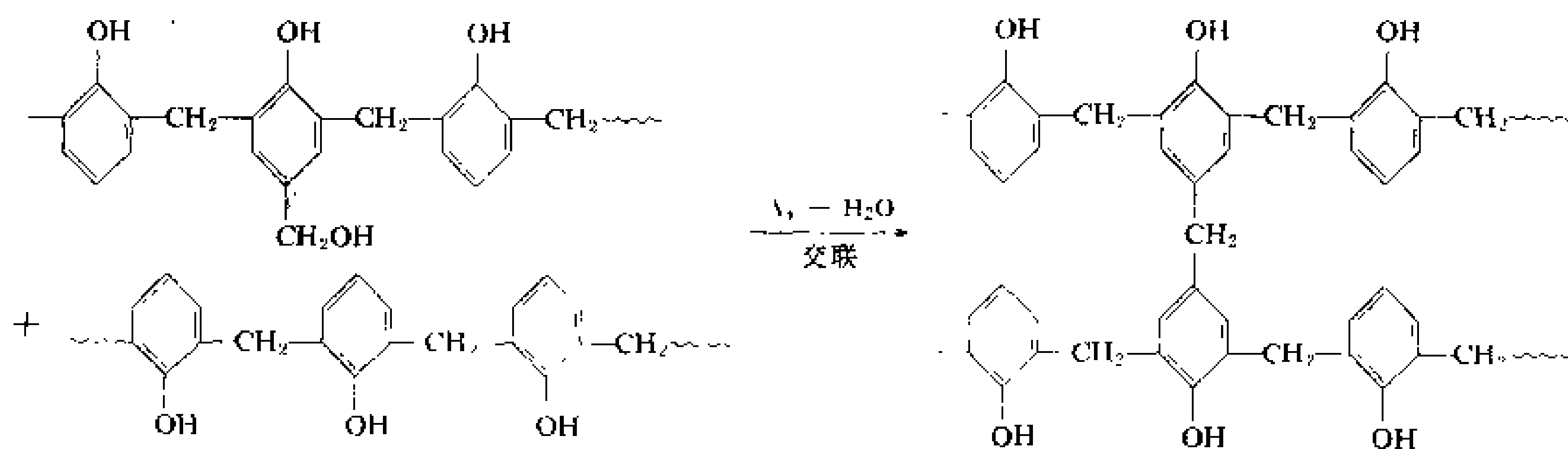
某些特殊橡胶如硅橡胶、氟橡胶的硫化并不用硫磺而是用氧化物(ZnO，PbO)或过氧化物(过氧化二苯甲酰)作为交联剂，但也叫硫化。可见“硫化”的含义更广泛，可以认为是化学交联的同义语。

2. 酚醛树脂的制备

苯酚与甲醛作用首先生成线型高聚物：

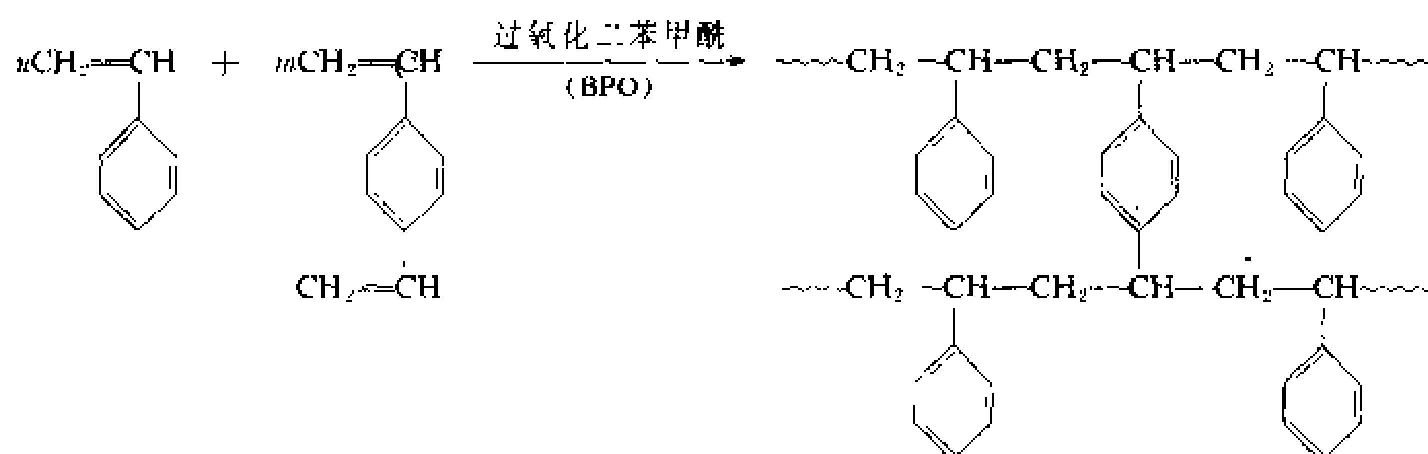


生成的线型高聚物分子藉链上的羟甲基中的羟基与另一链上的苯环上的活泼氢原子进行缩聚交联反应生成体型酚醛树脂：



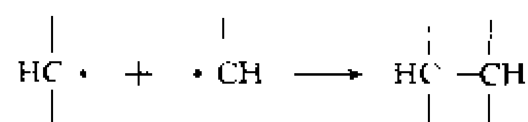
体型的酚醛树脂为热固性塑料，用做电器材料、壳体等。该反应若用HCl作催化剂，产生具热塑性树脂(线型结构)。苯酚：甲醛＝7：6时，得分子量为1300聚合物，可用于生产清漆、压塑粉。

3. 苯乙烯与二乙烯苯形成交联共聚体

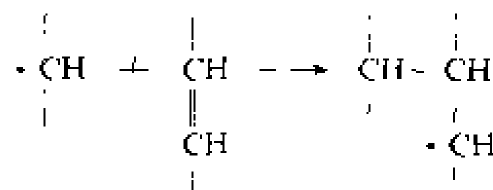


链的交联按游离基方式进行，大致有以下几种类型。

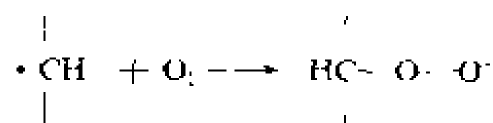
两个碳链游离基结合：

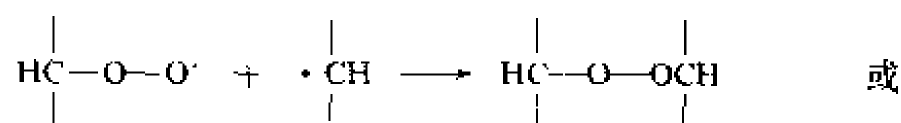


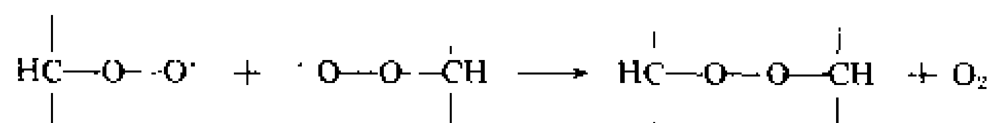
游离基接到高聚物分子链的双键上：



两个游离基互相结合形成体型高聚物。两个游离基也可以通过过氧键而结合成体型高聚物：







另外，高聚物在热、光、空气及机械作用下也可以发生交联。

二、高聚物分子的降解反应

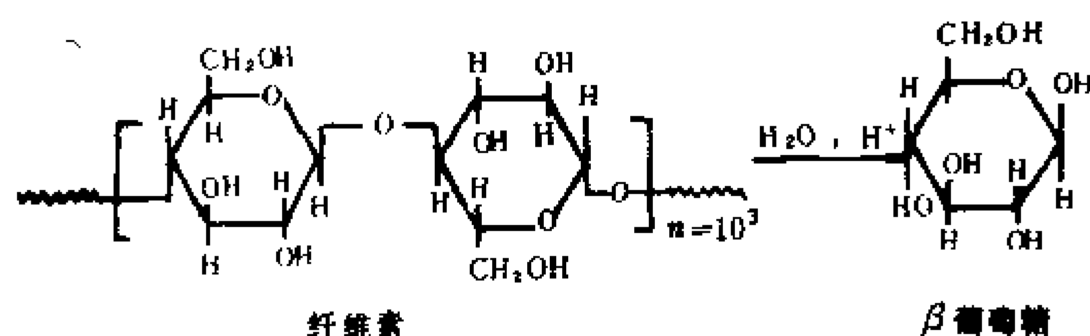
降解反应是指分子链的主链断裂，引起高聚物聚合度下降的反应。研究高聚物的降解反应，可以找出其老化规律，从而合成具有高稳定性的高聚物，也可用来测定高聚物的结构。引起降解的因素有化学因素和物理因素两方面。现举以下几个实例。

1. 高聚物的化学降解

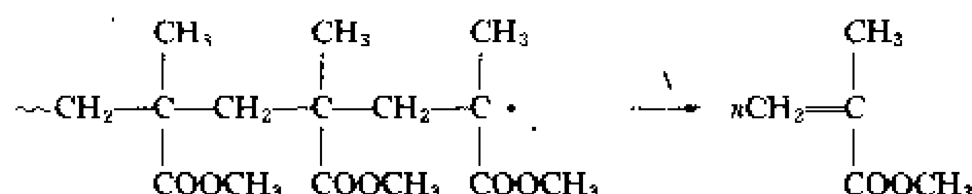
碳-杂链聚合物如聚酯、聚酰胺、聚缩醛等很容易发生水解、醇解、酸解、氨解等降解反应。其中最常见的是水解，即在氢离子的催化作用下，化学键断裂，并伴随水分子的加成，如纤维素(属于聚缩醛化合物)的水解：

2. 高聚物的物理降解

高聚物暴露于空气中的变化，主要是氧化降解、有热降解、机械降解等。现以聚甲基丙烯酸

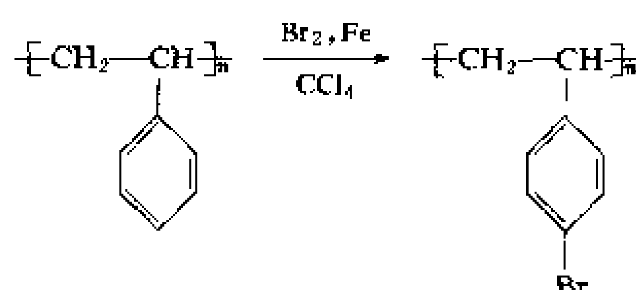


甲酯为例介绍一下热降解。受热时高聚物将有部分转化成单体，即聚合反应的逆反应：

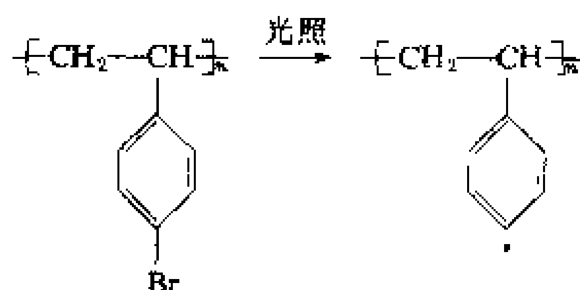


13-3 高聚物的化学接枝反应

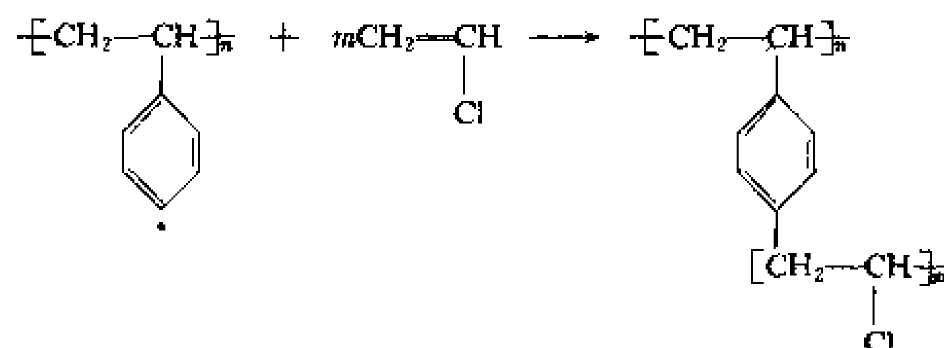
高聚物的化学接枝反应是指把彼此不相溶的分子，"嫁接"在高聚物分子上，成为它的侧链。这样的高聚物具有两种链的均聚物的综合性能，接枝后的聚合物分子量也有所增加。例如：聚苯乙烯在四氯化碳中用铁作催化剂进行溴化，将有 5 -10%的苯环被溴化：



该产物在光的作用下 C—Br 键易分解成游离基：



该游离基可以作为引发剂，引发氯乙烯聚合：



这样便把聚苯乙烯链与聚氯乙烯链接在一起了。这种产物叫接枝聚合物，它具有聚苯乙烯与聚氯乙烯的综合性能。显然高聚物的接枝反应，也会增加高聚物的分子量。

天然高聚物如淀粉，可以通过接枝共聚得到新产品：

$$\sim O\left[\text{淀粉葡萄糖单元}(CH_2OH,\ OH,\ OH)\right]_n + CH_2=\underset{COOH}{CH} \longrightarrow \sim O\left[\text{葡萄糖单元}(CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH_2,\ OH,\ OH)\right]_n$$

$$\xrightarrow[\text{引发剂}]{mCH_2=\underset{COOH}{CH}} CH_2O-\underset{O}{C}-CH-CH_2+\left[\underset{COOH}{CH}-CH_2\right]_m \qquad \sim O\left[\text{葡萄糖单元}(OH,\ OH)\right]_n$$

据文献介绍，淀粉也可以与丙烯腈发生接枝共聚。淀粉丙烯腈与高价铈离子 Ce^{4+} 络合后，丙烯腈聚合。聚丙烯腈链的氰在碱介质条件下部分水解成羧基、酰胺基等。

$$\text{淀粉}\sim CH_2-\underset{COONa}{CH}-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{C=O}}{CH}-CH_2-\underset{CN}{CH}\sim$$

以上两种淀粉的接枝共聚物具有很高的吸水性。

13-4 高聚物的老化与防老化

高聚物在使用过程中，随着时间的增长，高聚物的性能（如强度、弹性、硬度等）会逐渐变差，如变僵硬、变脆、产生粘性、强度降低等，这种现象叫高聚物的老化。老化的原因是很复杂的。由于光、热、氧气、高能射线及机械变形等长期作用下而引起的，其中氧的因素最主要。产生这种物理、化学性能的变化，基本上属高聚物的交联和降解作用，而且交联与降解同时发生。为防止老化，人们经常在高聚物中加入适量防老化剂。因为老化作用多是按游离基方式进行，防老化剂大都是一些阻聚剂或游离基捕捉剂。常用的有胺类、酚类。例如，N-苯基-β-萘胺和2,2′-硫-双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）等。

$$C_6H_5-NH-C_{10}H_7 \qquad\qquad (CH_3)_3C-C_6H_2(OH)(CH_3)-S-C_6H_2(OH)(CH_3)-C(CH_3)_3$$

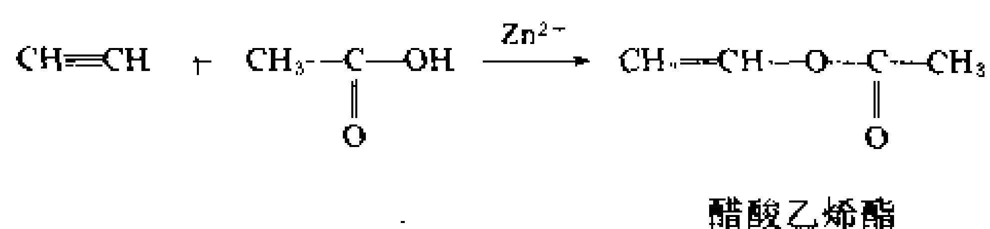
第十四章　高聚物各论

14-1　聚醋酸乙烯酯及其衍生物

聚醋酸乙烯酯是在侧链上具有酯基的化合物。

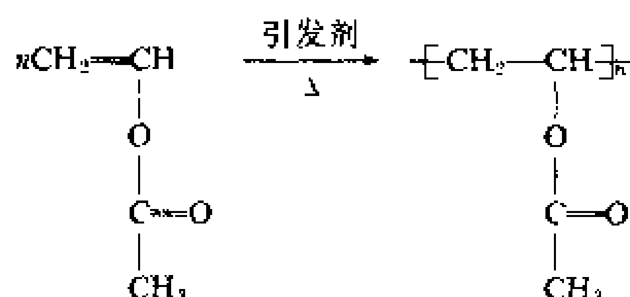
一、醋酸乙烯酯的合成

醋酸乙烯酯简称醋酸乙烯，一般由乙炔与醋酸在锌盐的催化下，加成而得：



二、醋酸乙烯的聚合

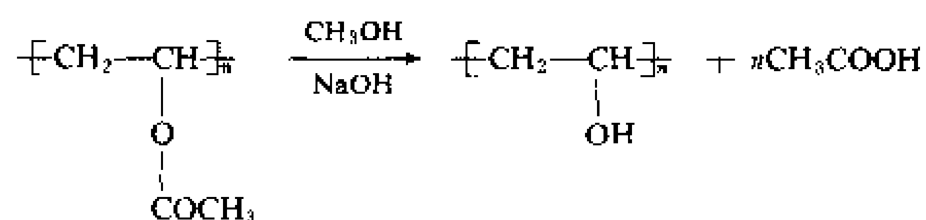
醋酸乙烯一般按游离基型历程聚合，用偶氮二异丁腈或过氧化二苯甲酰作引发剂：



一般采用溶液聚合，用甲醇作溶剂。反应完成后，加热将甲醇蒸出。

三、聚醋酸乙烯的醇解

因为乙烯醇极不稳定，易发生异构化而生成乙醛 $[CH_2=CH(OH)] \longrightarrow CH_3-C(=O)-H$，所以实际上不存在乙烯醇，合成聚乙烯醇也不可能采用乙烯醇聚合的方法。工业上是采用醋酸乙烯酯聚合，然后再将侧基(酯基)醇解而制备聚乙烯醇：

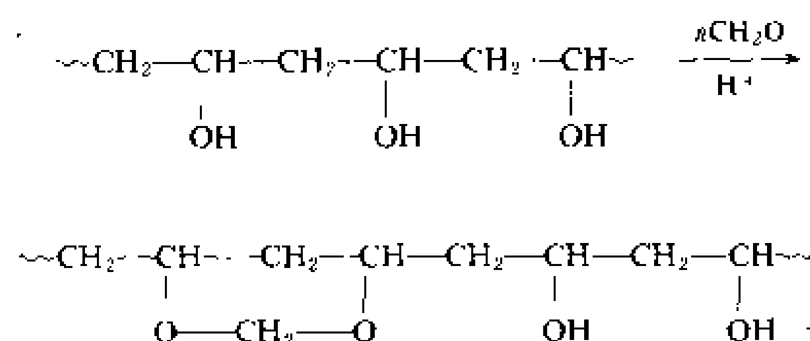


聚乙烯醇是水溶性高聚物。可作非离子型表面活性剂、粘合剂等。

四、聚乙烯醇的缩醛化反应

聚乙烯醇易溶于水。若用甲醛与聚乙烯醇上的部分羟基反应，生成缩醛，则可以大大提高

其耐水性，而得到更为广泛的应用。反应式如下：

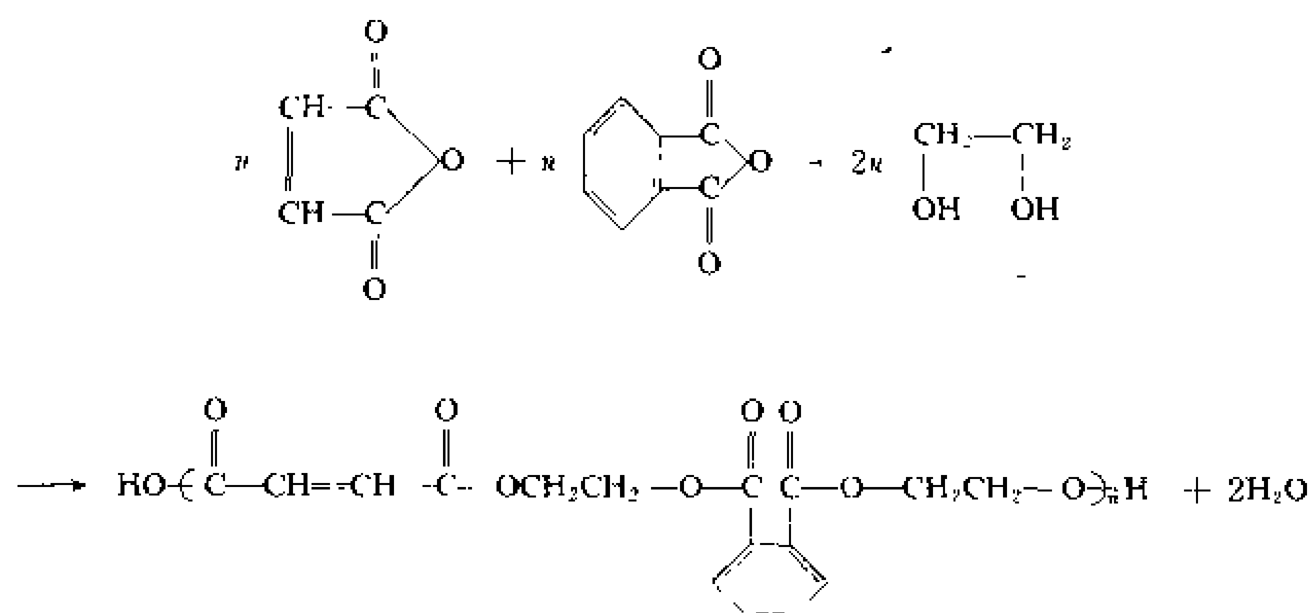


缩醛化反应的产物商品名叫“维纶”，是重要的合成纤维，除作衣物等，还可以做绝缘材料、粘合剂、轮胎帘子线、鱼网等。

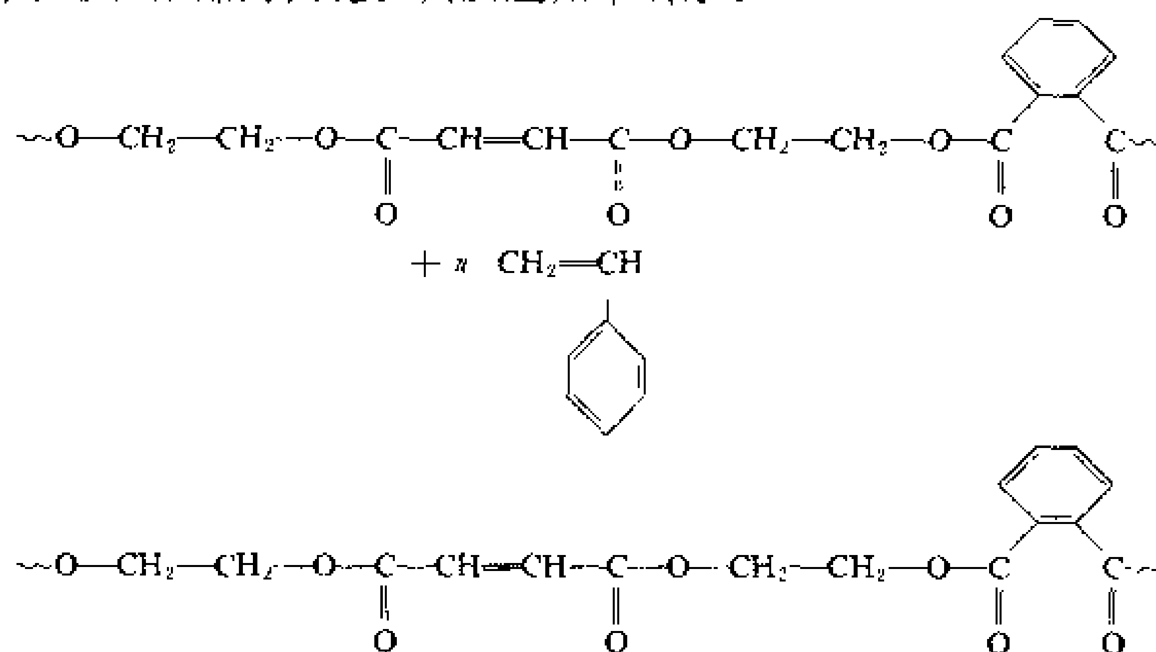
14-2　聚酯树脂

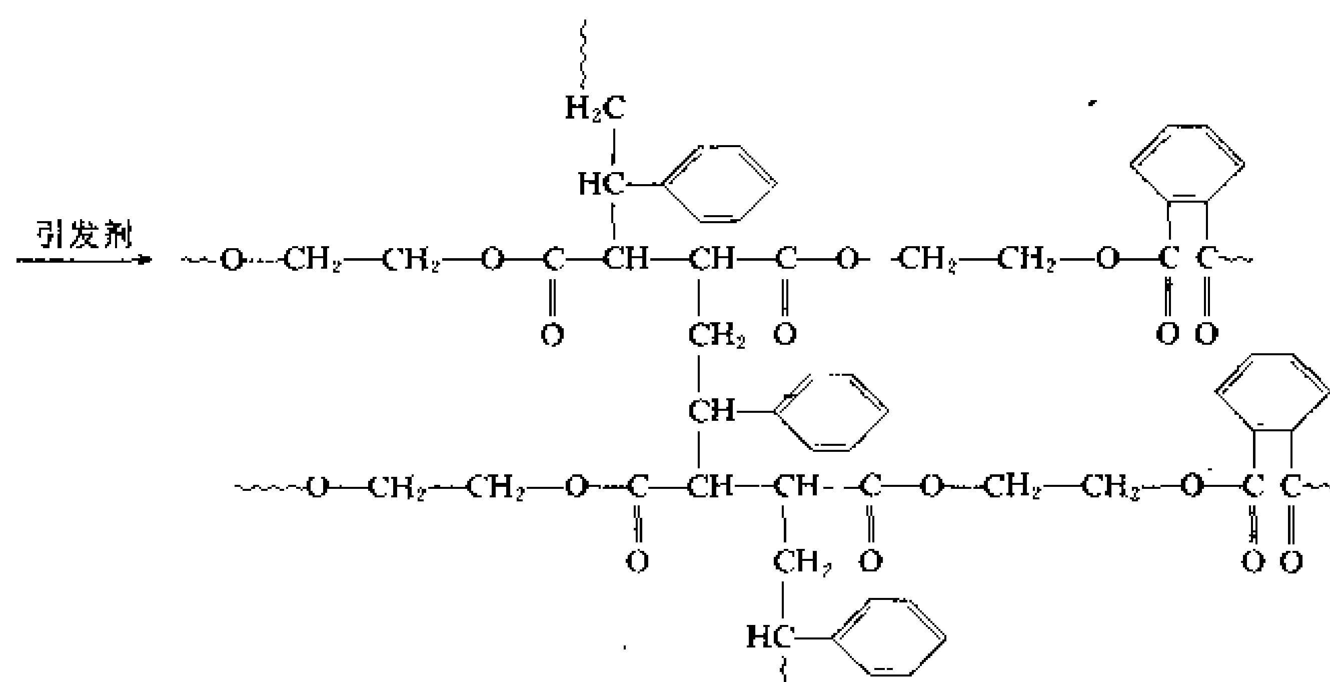
在高聚物分子的主链上具有酯基官能团的叫聚酯。聚酯的主链上具有不饱和键的叫不饱和聚酯。我们已在缩聚反应的有关章节中对饱和聚酯作了介绍，以下只讨论不饱和聚酯。

不饱和聚酯是由不饱和二元羧酸或酐，混以部分饱和二元羧酸，与二元醇经缩聚反应制成的线型高聚物。如用顺丁烯二酸酐混以邻苯二甲酸酐与乙二醇反应：



产物是具有不饱和键的聚酯，生产上叫“301”聚酯。属于线型结构。若再用另外的烯烃如苯乙烯与不饱和聚酯发生共聚反应，苯乙烯起交联剂作用，使原来的线型高聚物变成了体型高聚物，这一过程叫不饱和聚酯的固化。其反应如下所示：

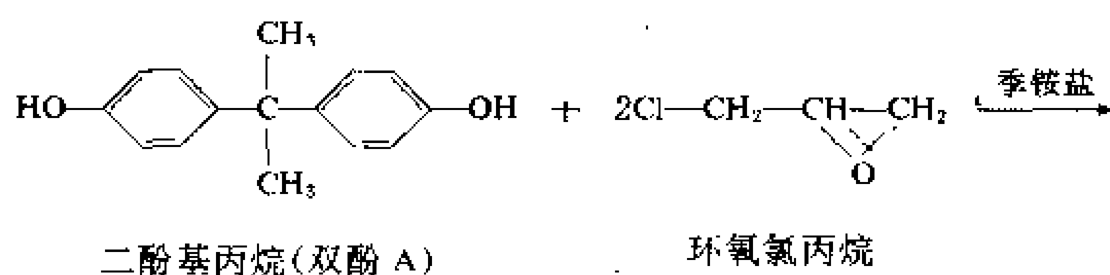


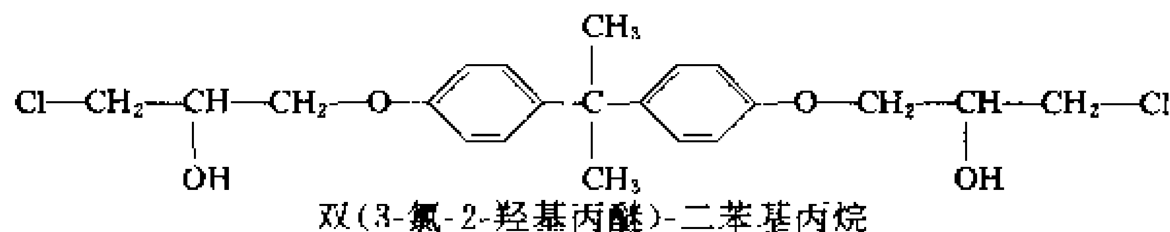


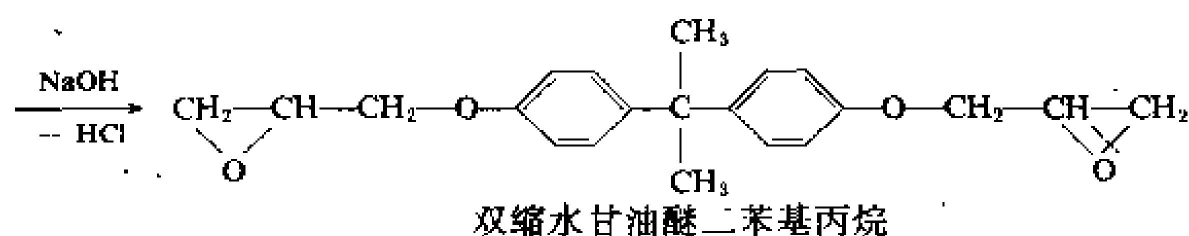
固化后的聚酯因其密度小,机械强度高,易于加工,可以代替金属,而具有广泛的用途。如不饱和聚酯与玻璃纤维制成的玻璃钢。"301"聚酯可用作钻孔护壁堵漏的一种浆液,效果较好。

14-3 环氧树脂

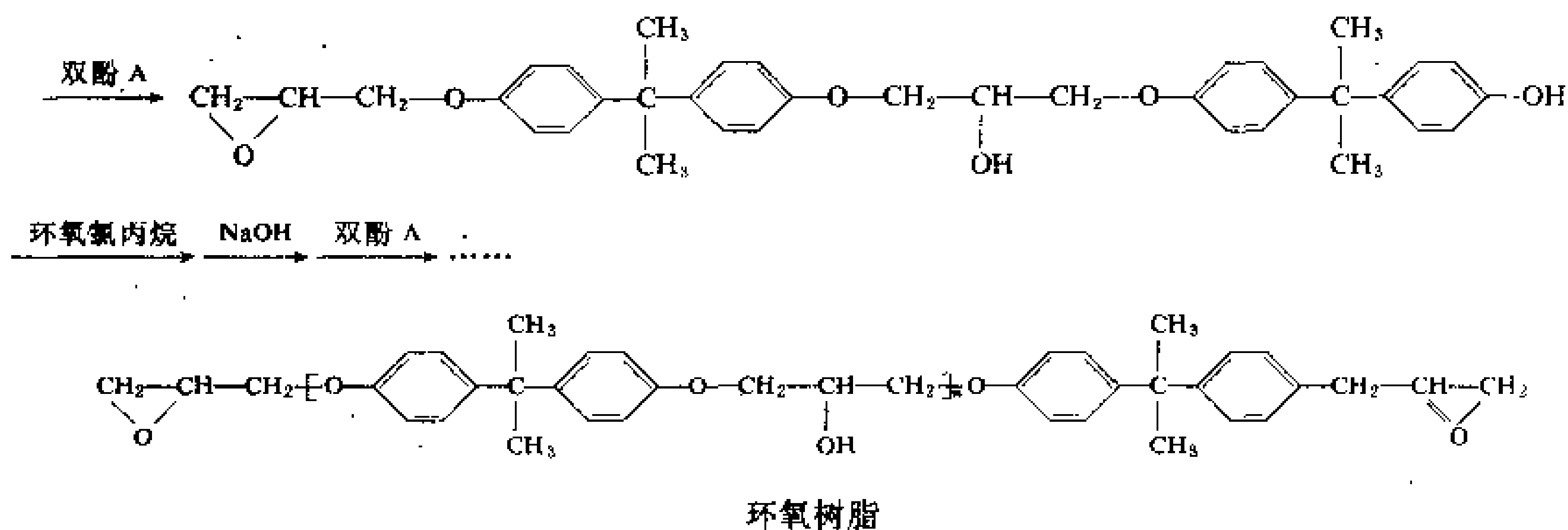
由双酚 A 和环氧氯丙烷作单体,经聚合可制成双酚 A 型环氧树脂。




双(3-氯-2-羟基丙醚)-二苯基丙烷



双缩水甘油醚二苯基丙烷

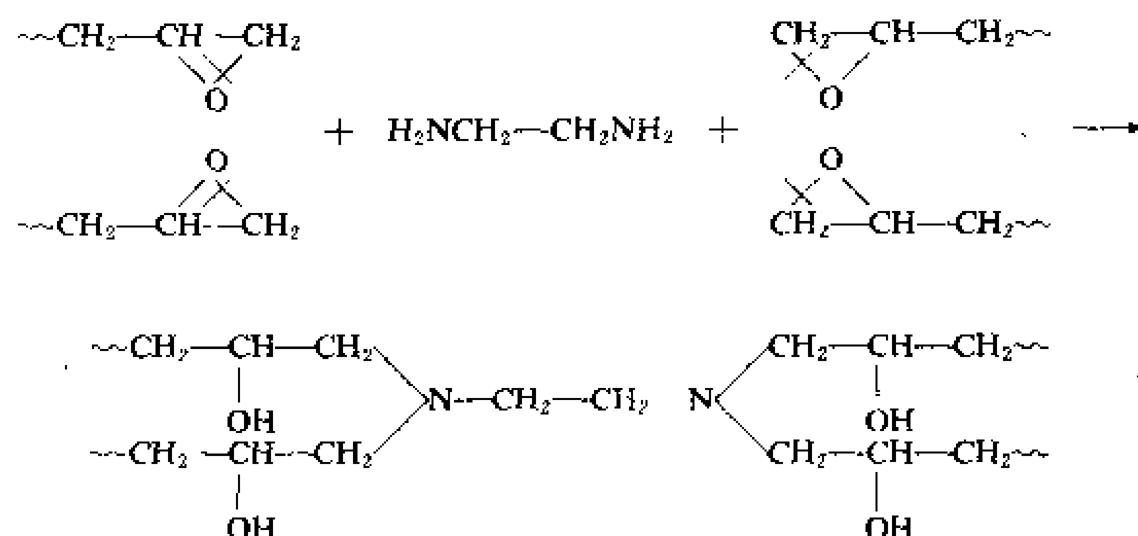


环氧树脂

平均分子量在3400～3800之间，也有达7000的品种。环氧树脂本身是线型热塑性树脂，使用时必须用固化剂使之交联成不溶不熔的网状结构的固化产物。

环氧树脂的固化，通常使用多元胺、多元酸(及酸酐)与高分子量的环氧树脂反应，从而得到交联产物。酚醛树脂、聚醛树脂、聚酰胺等亦可作环氧树脂的固化剂(又叫硬化剂)。

下面是乙二胺与环氧树脂的固化反应式：



环氧树脂具有独特的粘附能力，其抗化学腐蚀性、柔韧性、绝缘性、耐磨性都很优良。所以环氧树脂具有广泛的用途。如电子仪器的浇注与封胶大部分用的是液体环氧树脂，形成坚固的抗震护封整体结构，可以耐－80°～150℃的温度变化而不变形。环氧树脂与玻璃纤维所制成的复合材料是用途广泛的环氧树脂型玻璃钢，它的特点是机械强度高，有优良的耐疲劳与低蠕变性，不易老化，耐热、耐腐蚀等，因而广泛应用于机械部门和建筑部门。环氧树脂还可以用作粘合剂，它可以把金属与金属，金属与非金属牢固地粘合在一起。俗称“万能胶”。近年来也广泛利用环氧树脂在水下工程中进行防渗堵漏，作化学灌浆材料。据资料报导，英、美在处理深600～3000m、井温达38～102℃的600口井时，用环氧树脂固沙成功率达90%以上。固沙用环氧树脂，国外叫“埃波山”(Eposand)。

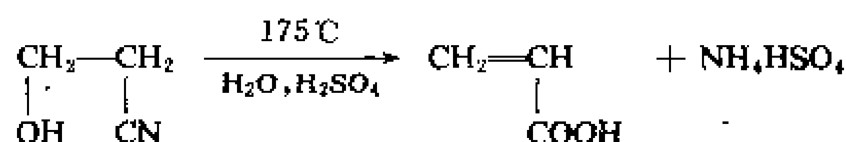
14-4 聚丙烯酸与聚丙烯酰胺

一、聚丙烯酸

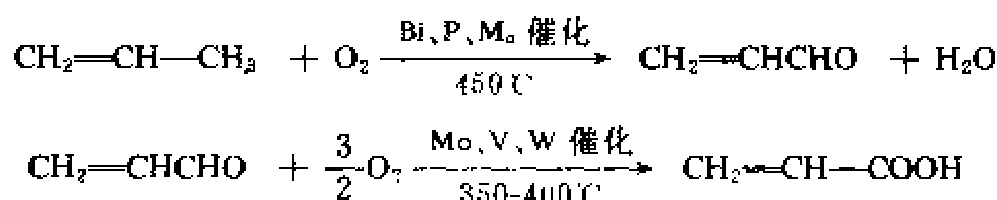
由单体丙烯酸，经游离基聚合反应而制得。

单体丙烯酸的制备有以下两种方法：

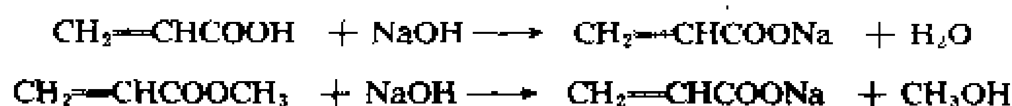
1. 氯乙醇水解后脱水



2. 丙烯氧化



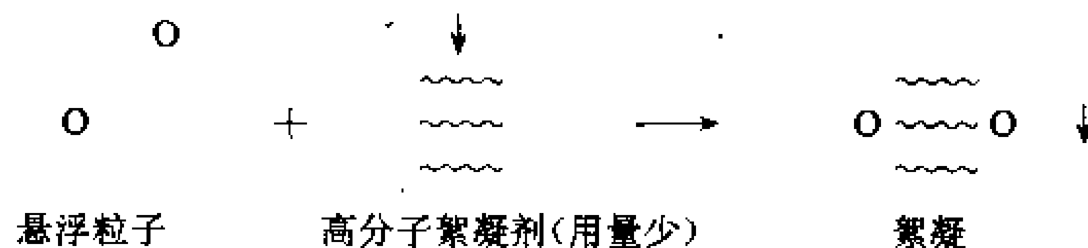
丙烯酸(或丙烯酸甲酯)与NaOH作用生成丙烯酸钠：



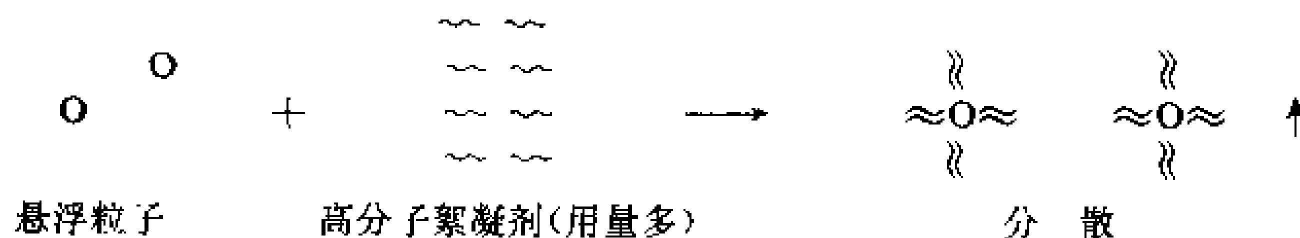
聚丙烯酸或聚丙烯酸钠是坚硬而脆的白色固体，吸湿。由于它们是高分子电解质，所以可以溶于水及其它极性溶剂如甲醇、乙醇、二氧六环、乙二醇、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等。

聚丙烯酸或聚丙烯酸钠的水溶液用作絮凝剂，广泛应用于钻井泥浆或净化水，澄清糖液，又可以做颜料分散剂，土壤改良剂，纸张增强剂，胶乳增稠剂，食品添加剂等。

聚丙烯酸钠的絮凝作用是伸展的高聚物离子吸附悬浮的粒子，使悬浮粒子之间由高聚物离子架起的"桥"而联合来，使之絮凝。

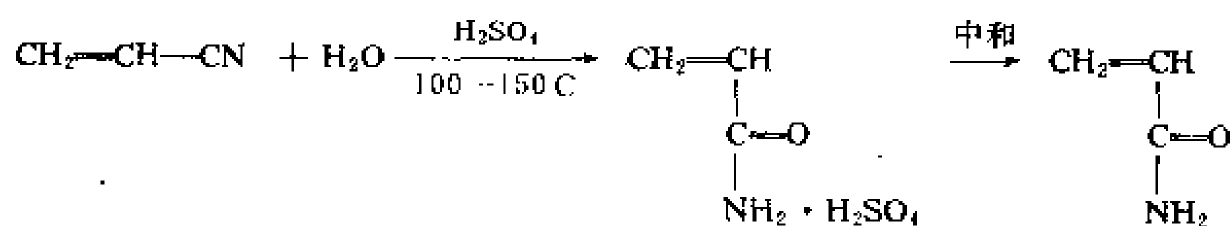


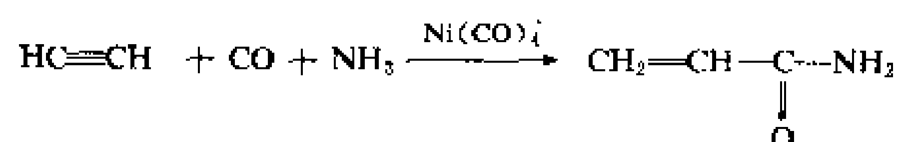
如果使用的高分子絮凝剂量很大，每个悬浮粒子都吸附了很多高聚物离子，由于表面电荷的斥力，起到了分散作用。

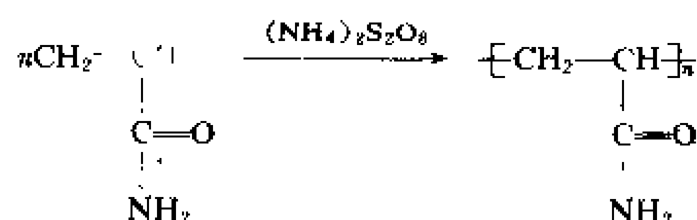


二、聚丙烯酰胺

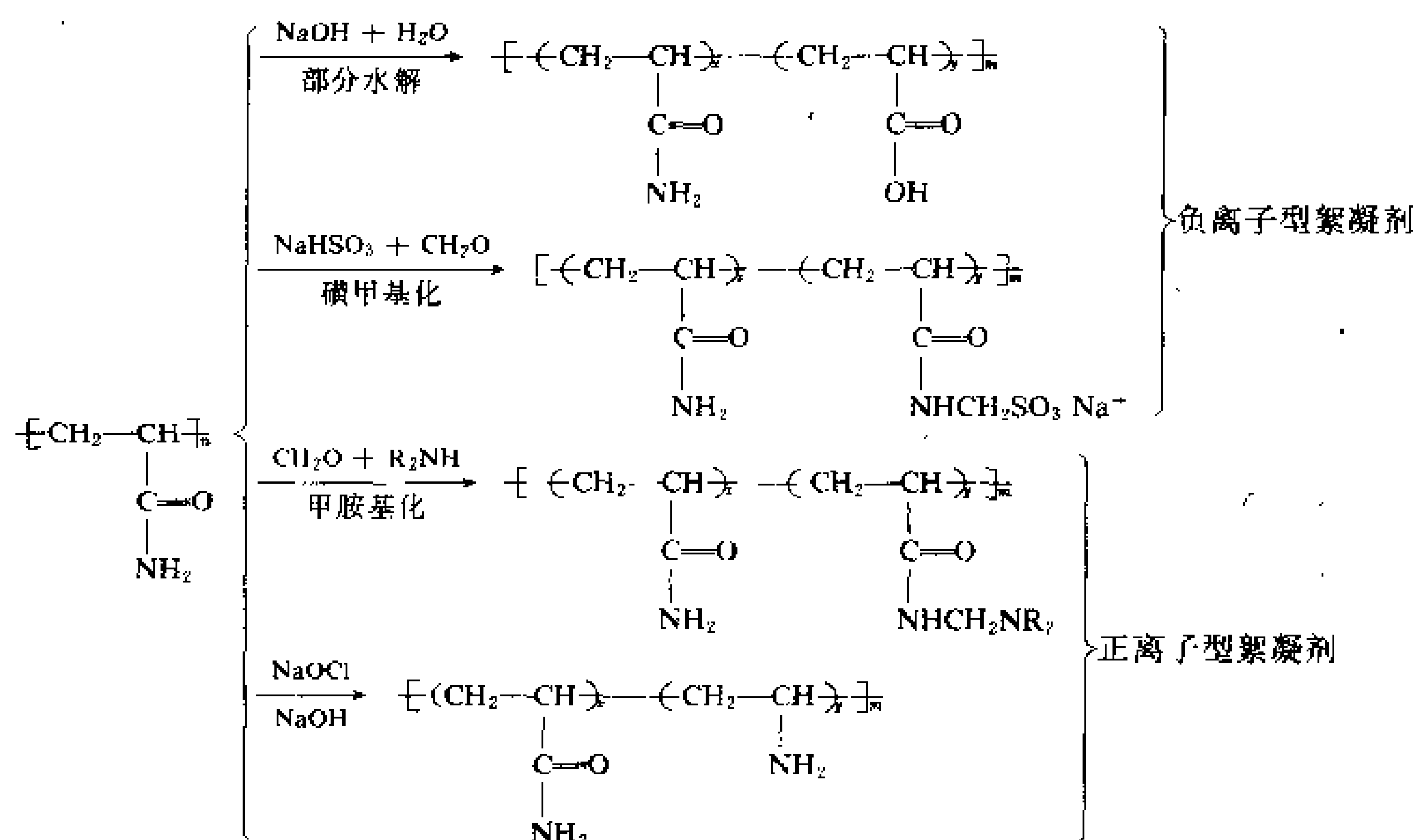
由单体丙烯酰胺经游离基聚合反应而制得。丙烯酰胺可由丙烯腈水解或乙炔与一氧化碳、氨气加成制备。







聚丙烯酰胺是一种高效絮凝剂，用于石油开采中，可增加水的粘度，避免击穿油层，提高采油率；也应用于钻井泥浆中，调节粘度，控制泥浆沉降和稳定性，提高钻井速率。聚丙烯酰胺经过"高聚物的化学转变"，可以得到正、负离子型絮凝剂：

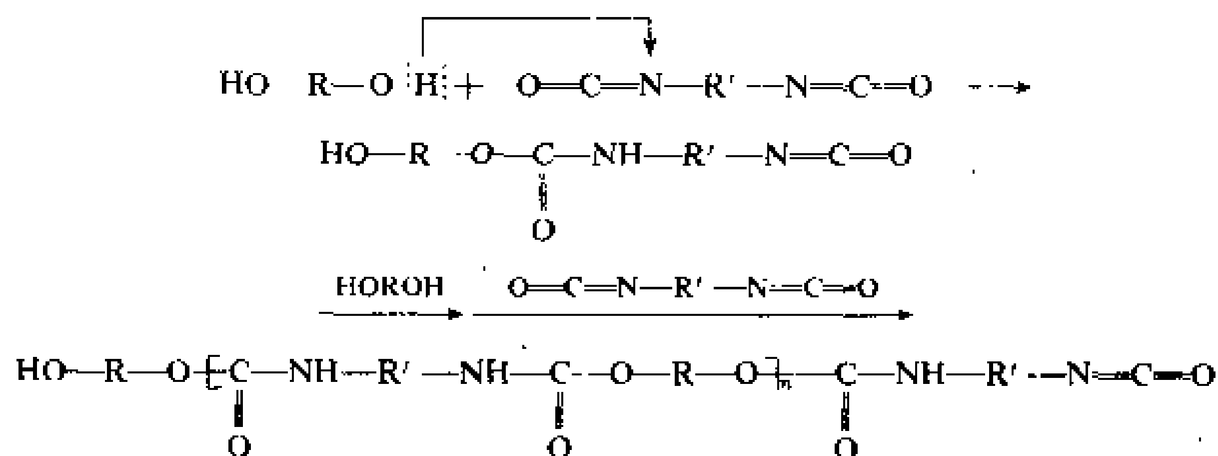


14-5 聚氨酯

聚氨酯是指在大分子链上含有重复的氨酯基（ $-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$ ）的一类聚合物，它们都是由异氰酸酯和羟基化合物聚合而成。由二异氰酸酯和二元醇聚合制得线型结构的聚氨酯；由二元或多元异氰酸酯与多元醇聚合可制得体型聚氨酯。异氰酸酯与羟基化合物作用制得聚氨酯的反应，虽无低分子化合物生成，但因该聚合反应是按逐步聚合历程进行的，所以仍属于缩聚反应。由于聚氨酯分子中含有氨酯基，链间可以产生氢键，所以聚氨酯的熔点都比较高，具有较强的机械强度。是一类用途较广的高聚物。

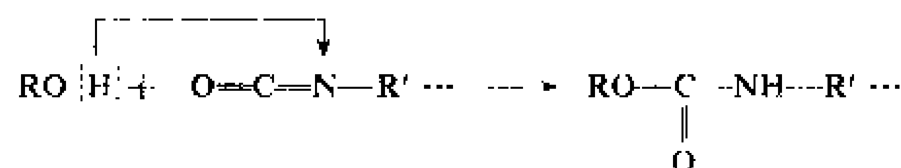
一、聚氨酯的合成

异氰酸酯的异氰酸基是非常活泼的，它能与活泼氢发生重键（ $C=N$ ）加成反应，使羟基的氢原子转移到异氰酸基的氮原子上。每进行一次反应都能得到稳定的加成中间产物，大分子链是逐步增长的。



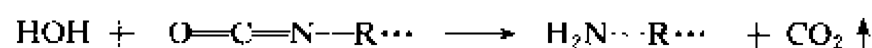
与其它缩聚反应一样，以上反应是逐步完成的，聚氨酯的分子量随反应时间的增长而增大。严格的原料等当量比是获得高分子量的重要条件。如果某一基团（羟基或异氰酸基）过量，就会造成另一种基团提前耗尽而使链的增长反应终止，得不到应有的高分子量的产物。若在反应中加入一元醇等，则产生既不能与羟基又不能与异氰酸基反应的产物，反应也就终止了。因

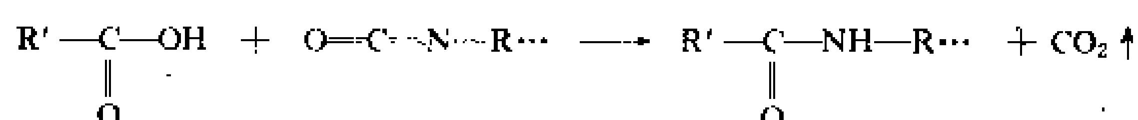
此可用一元醇等控制聚氨酯的分子量。



由于聚氨脂的合成反应是一个强的放热反应。所以不宜采用熔融缩聚法，一般采用溶液缩聚法。如用无水甲苯、氯苯等惰性溶剂稀释以控制反应温度(也可采用N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚胺等强极性溶剂)，生成的聚氨酯溶在溶剂中，所得到的聚合物溶液可用来直接纺制聚氨酯纤维。

在缩聚反应中，有水或酸存在时，可能与部分异氰酸基发生加成反应，并分解出 CO_2 气体：

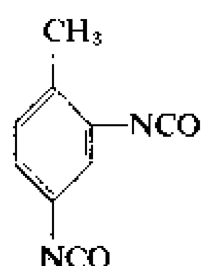




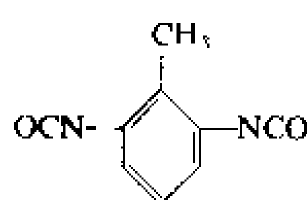
由于聚缩反应进行很快，反应物粘度迅速增长，以上副反应生成的 CO_2 不易排除。这样就在聚合物中形成无数微孔，成了泡沫塑料。因此，生产聚氨酯泡沫塑料时，往往用水作发泡剂。

生产聚氨酯常用的异氰酸酯有：

1. 甲苯基二异氰酸酯的两个异构体

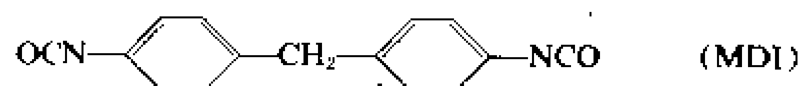


2,4-二异氰酸甲苯酯(T. D. I.)

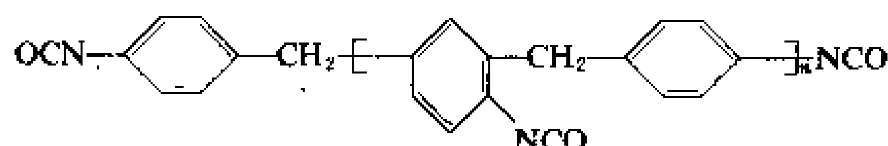


2,6-二异氰酸甲苯酯

2. 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯

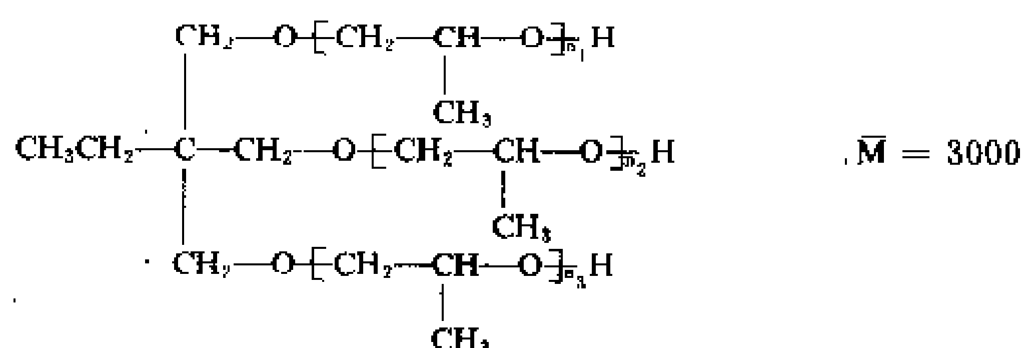


3. 多次基多苯基异氰酸酯



目前我国常用的灌浆材料——氰凝，即用上述异氰酸酯(过量)与多元醇反应制成低粘度的稳定预聚体(低聚聚氨酯)。它仍含活泼的异氰酸基(—N=C=O)，当其注入地下裂隙时，活性基与水发生链增长反应，粘度迅速上升，最后生成不溶于水的凝结体，达到灌浆堵漏作用。另外，它遇水后还放出 CO_2，使浆液膨胀，向四周扩散，渗入到裂隙深处，增强了堵漏效果。

生产聚氨酯常用的羟基化合物，有乙二醇、丁二醇。另外，目前还采用高分子量带有游离羟基的聚酯或聚醚代替多羟基化合物制备嵌段共聚物，如聚氧化丙烯三羟基醚，其结构如下：

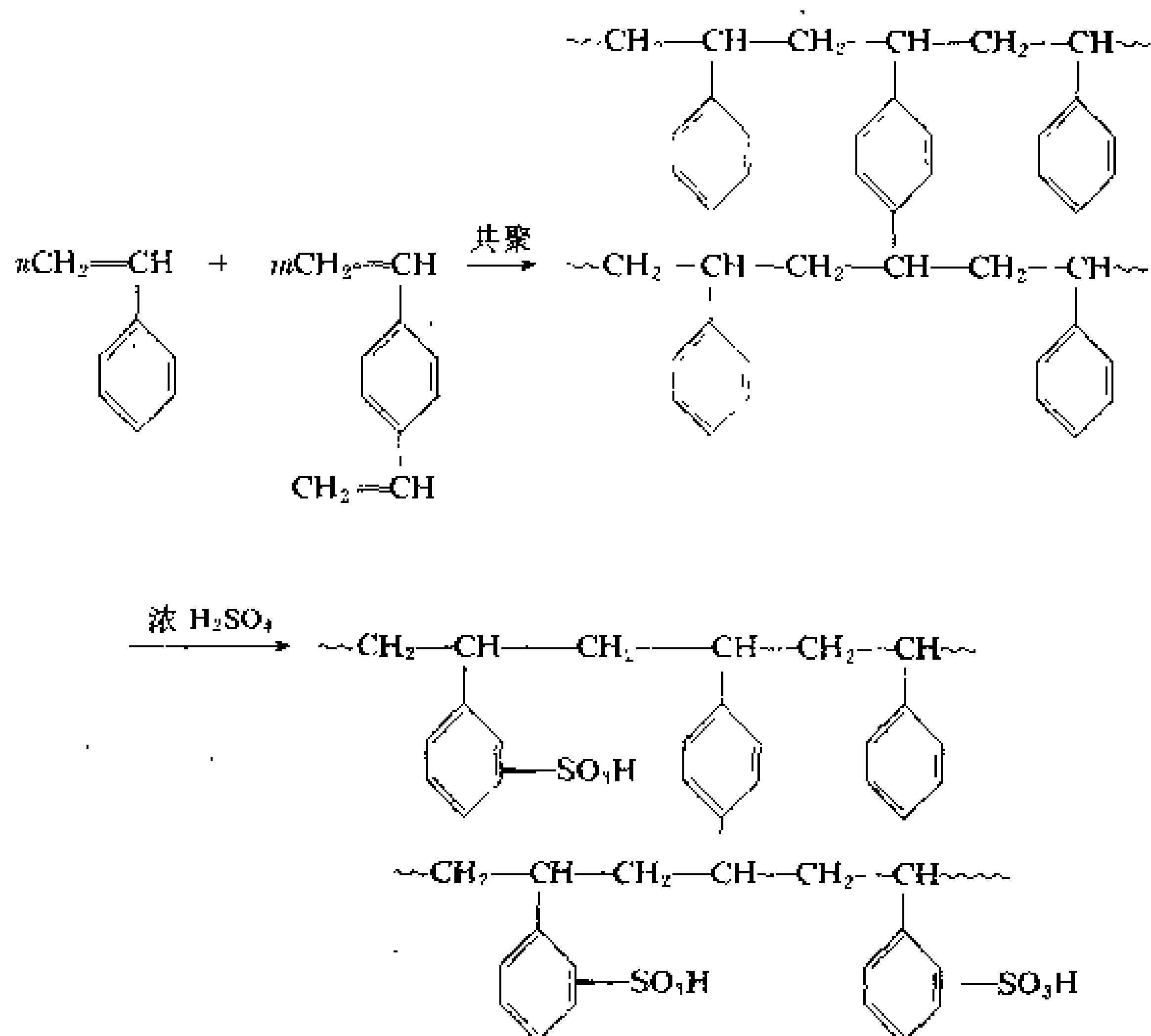


二、聚氨酯的用途

根据聚氨酯的结构和性能的不同而有不同的用途。如线型的均聚物可以制成纤维以制作滤网、绝缘布等。由三元异氰酸酯和三元醇制得的热固性均聚物，由于它的漆膜的粘附性好，可以用来保护金属、橡皮、皮革、木材、纸张等。聚氨酯的嵌段共聚物即聚醚型或聚酯型聚氨酯，则根据不同的配方、不同的工艺而制成聚氨酯泡沫塑料和聚氨酯弹性体。泡沫塑料具有保温、绝热、隔音等性能。聚氨酯热塑强弹体是一种新型工程材料，它既具有橡胶的弹性又有塑料的易加工性，如用注塑、挤出、后延等加工方法加以成型。聚氨酯弹性体具有优良的耐油性、耐磨性、低温弹性、耐老化性等，故有广泛用途，用于汽车的轴瓦、轴承、拖拉机履带等。

14-6 离子交换树脂

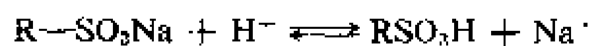
具有离子交换作用的高聚物叫离子交换树脂。如应用广泛的聚苯乙烯磺酸型离子交换树脂，其合成方法如下：



离子交换树脂由两部分组成。一部分是部分交联的高分子骨架，一部分是具有离子交换能力的活性基团，如上式中的部分交联聚苯乙烯骨架及磺酸基。离子交换作用如下：



当加入无机酸时，



对离子交换树脂结构的基本要求是：一要具备具有离子交换活性的基团如 SO_3H；二是要有一个有足够强度的不溶于需要进行离子交换的溶液的骨架。因此采用了具有一定交联度的高聚物做骨架。交联程度不宜过高，否则影响离子交换。如以上反应二乙烯基苯用量只占苯乙烯的 7—8%。

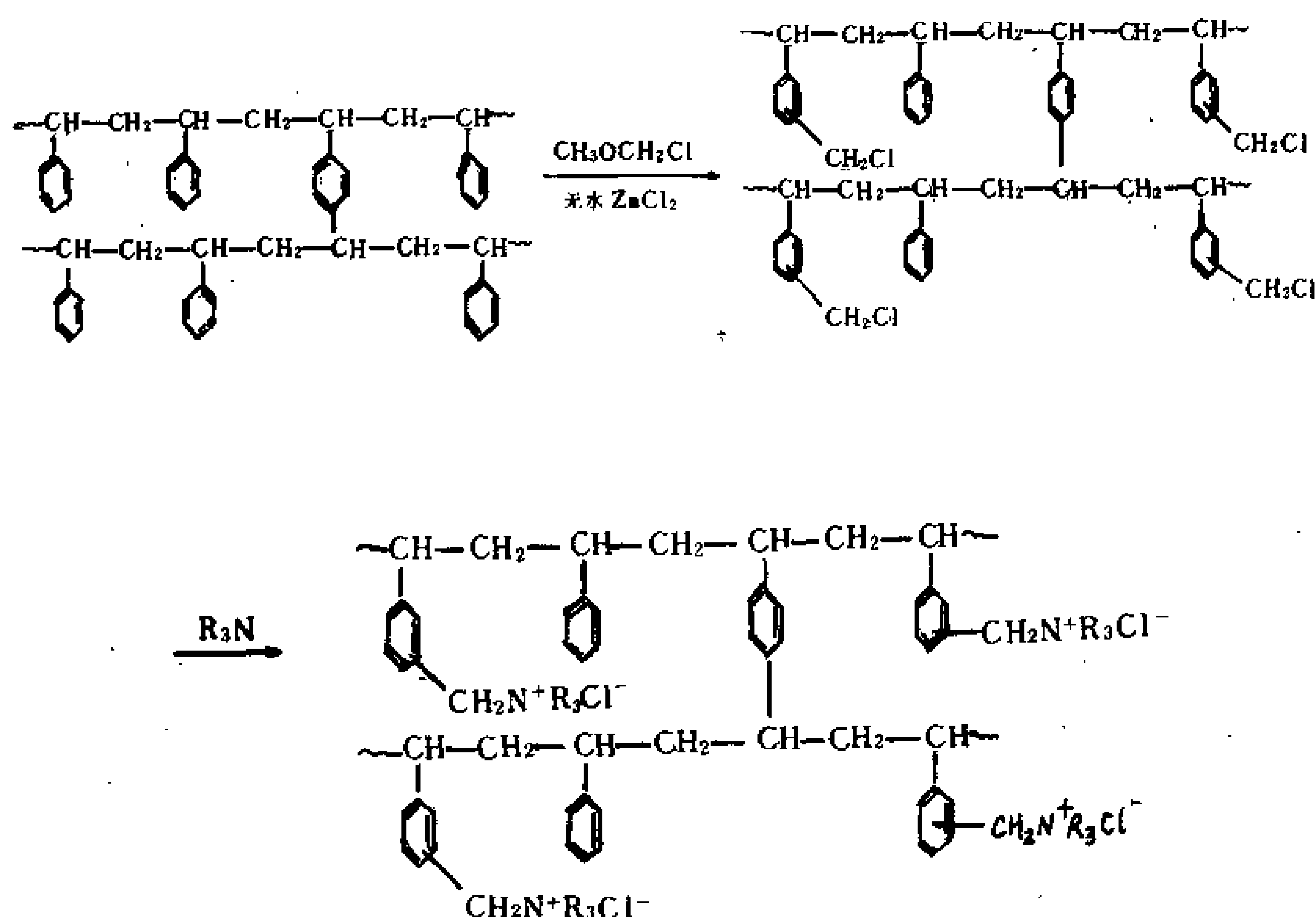
一、阳离子交换树脂

这类离子交换树脂所具有的活性基团是酸性的，如 $-SO_3H$ 、$-COOH$ 等，能交换阳离子。聚苯乙烯磺酸型树脂就是属于这一类，其用途最广。

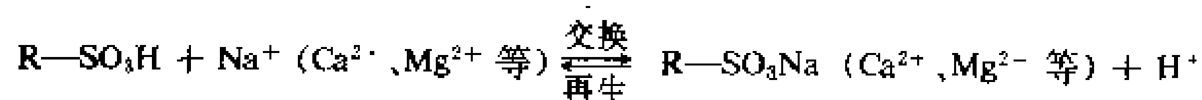
二、阴离子型离子交换树脂

这类离子交换树脂具有碱性活泼基因，如 $-NH_2$ 、$-NHR$ 、$-NR_2$ 、$-N^+R_3OH^-$ 等，能够与阴离子交换。

聚苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂的合成步骤如下：



离子交换树脂广泛应用于软化硬水及制造无离子水：



$$R—SO_3H + Na^+ (Ca^{2+}、Mg^{2+} 等) \underset{再生}{\overset{交换}{\rightleftharpoons}} R—SO_3Na (Ca^{2+}、Mg^{2+} 等) + H^+$$

因为以上反应是可逆的，用过的离子交换树脂，可用 5～10%的盐酸再生。这样处理的水含有酸，若再用阴离子交换树脂处理，



$$R—NH_2 + HCl \rightleftharpoons RN^+H_3Cl^-$$

水中的游离酸被阴离子交换树脂吸收。然后再用稀碱溶液冲洗树脂可使其再生。

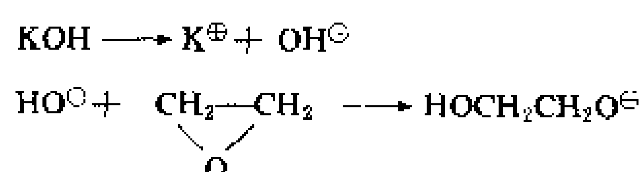
离子交换树脂可以用来分离、萃取金属，提纯抗菌素等药物。在有机合成中也用作催化剂。

14-7 聚醚

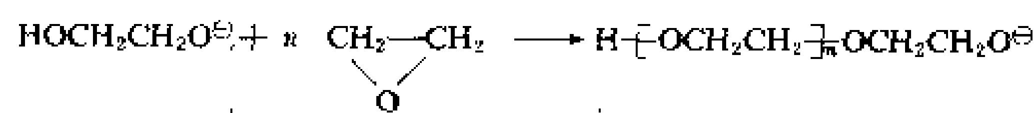
环氧乙烷、环氧丙烷作单体，可以进行负离子聚合反应得到聚醚。聚醚是非离子型表面活性剂，分子量 2000—3000 者为液体，10000 以上者为蜡状物，皆能溶于水中。超高分子量的(几十万至几百万以上者)为固体，仍有溶水性。作为表面活性剂，聚醚被广泛应用于纺织、染料、农药等方面。聚醚作为非离子型表面活性剂，也是石油化工的重要原料。它既是乳化剂，又是破乳剂，由地下开采出来的原油，由于含有少量水分及盐分，在机械作用下形成油包水型乳状液，这样的原油不能直接炼制，必须将其少量水分去掉，为此需要加入破乳剂。炼油厂的污水含有残油，也需破乳。过去所用的破乳剂，大都是无机盐类。聚醚作为破乳剂使用方便，效果更好。目前广泛应用的破乳剂是 1,2-丙二醇、环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物。将它加到原油里，共聚物聚集于原油中油水界面的水层里，破坏界面保护膜，使水微珠聚集成较大的水珠沉降下去，达到油水分离的目的。

环氧乙烷负离子开环聚合历程如下：

链开始：



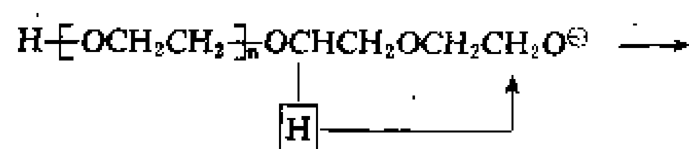
链增长：

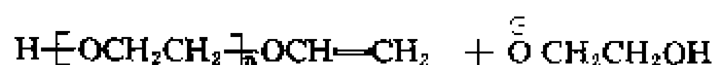


链终止：

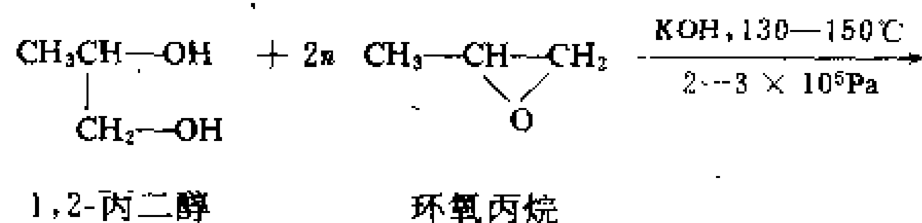


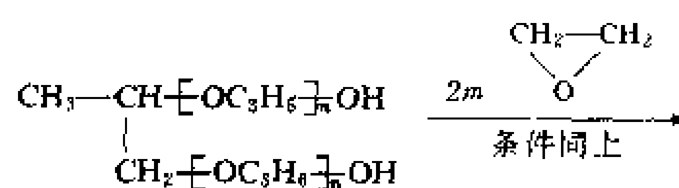
链转移：

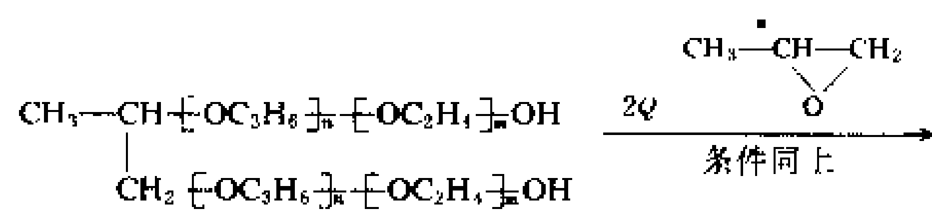


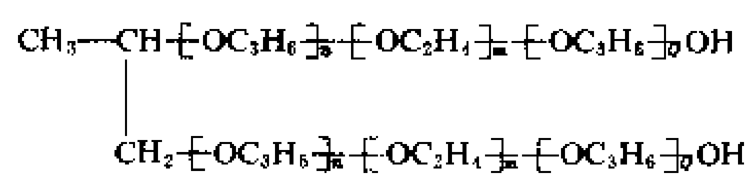


以上反应的条件是：催化剂为固体 KOH 粉末，用量为单体重量的 0.5—1%，反应温度为 100—120℃，压力为 5—10×10⁵Pa，反应时间为 10—20 小时。产物分子量约 2000，破乳剂——1,2-丙二醇、环氧乙烷、环氧丙烷嵌段共聚物的合成反应如下：









1,2 丙二醇、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物

第十五章　波谱及其在泥浆处理剂、危险品检测中的应用

有机物及高分子化合物不论天然产的或人工合成的，都需要测定它的结构。过去用化学方法来测结构，所需样品量较多，手续繁，测定时间也较长。近二、三十年来，采用新技术——紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱等四大谱，弥补了化学方法之不足。此新技术操作简单，样品量少，测定快速，数据精确可靠，从而在化学、物理、生物等各学科领域中得到了广泛的应用。在有机及高分子化学领域中，用新技术测定分子结构；研究反应机理；催化机理；分子构型；测定植物(用作钻井泥浆处理剂)有效成分的结构等均离不开四大谱。本章仅简介红外、紫外、核磁共振三大谱。

15-1　分子光谱概述

光是一种电磁波，可用频率和波长来描述

$$\nu \cdot \lambda = c$$

式中 λ 是光的波长，ν 是光的频率，c 是光的传播速度(3×10^{10}cm/s)。由于光具有微粒性，还可以用光量子能量来描述：

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

式中 E 为光量子的能量；h 是普朗克常数(为 6.6×10^{-34}J/s)；光的波长常用微米(μm)或纳米(nm)表示；$1/\lambda$ 称为波数($\tilde{\nu}$)，是1cm长度上波的数目，其单位通常用 cm^{-1} 表示。波数与波长的关系：

$$波数(cm^{-1}) = 10^4/波长(\mu m)$$

频率 ν 是每秒钟波振动的次数，以赫兹(Hz)或周/秒为单位。从上面两式看出：波长愈短、频率愈高，光的能量(E)就愈大。

可见光是电磁波的一个小部分，其波长范围是400～800nm。可见光中的紫光波长最短，约为400nm；红光波长最长，约为800nm。而紫外光的波长小于紫光，红外光的波长大于红光。实际上，电磁波的分布范围是非常宽的。将电磁波按不同波长顺序展开就是光谱，通常把光谱分为若干个区域，如表15-1所示。

电磁辐射是能，所以当分子吸收辐射就获得能量。分子获得能量后可以增加原子的振动和转动，或激发电子到较高的能级。但能量是量子化的，因为只有光子的能量恰好等于两个能级之间的能量差(即 ΔE)时才能被吸收。所以对每一分子来说，它只能吸收某一特定频率的辐射，从而引起分子振动或转动能级的变化或使电子激发到较高的能级，产生特征的分子光谱。分子吸收光谱可分为三类：

一、转动光谱

在转动光谱中，分子所吸收的光能只引起分子转动能级的变化，即分子从较低的转动能级激发到较高的转动能级。转动光谱是由彼此分开的谱线所组成的。由于分子转动能级之间的能量差很小，所以转动光谱位于电磁波中的长波部分，波长约0.01～10cm，即在远红外及微波区域内。

表15-1 电磁波的吸收区域及其激发类型

<table>
<tr><td>波长</td><td>0.1nm</td><td>100—200 nm</td><td>200—400 nm</td><td>400—800 nm</td><td>800nm ～2μm</td><td>2—7μm</td><td>7—50 μm</td><td>50μm ～1cm</td><td>1cm—1m</td></tr>
<tr><td>能量* kcal/mol</td><td>3×10^5</td><td>300～150</td><td>150～70</td><td>70～35</td><td>35—15</td><td>15—4</td><td>4—0.57</td><td>0.57—0.003</td><td>0.003—0.3×10^-6</td></tr>
<tr><td>光谱区域</td><td></td><td>真空紫外 UV</td><td>近紫外 UV</td><td>可见光</td><td>近红外 IR</td><td>红外 IR</td><td>远红外 IR</td><td>微波</td><td>无线电波</td></tr>
<tr><td rowspan="2">激发类型</td><td rowspan="2">价电子跃迁f层电子</td><td rowspan="2">价电子跃迁</td><td rowspan="2">价电子跃迁π电子</td><td rowspan="2">价电子跃迁</td><td colspan="2">键伸长</td><td>键弯曲</td><td rowspan="2">分子转动</td><td rowspan="2">改变自转</td></tr>
<tr><td colspan="3">分子振动和转动</td></tr>
</table>

* 现应使用国际单位制 1cal≈4.184J

二、振动光谱

在振动光谱中，分子所吸收的光能引起振动能级的变化。分子中振动能级之差要比同一振动能级中转动能级之间的能量差大100倍左右。振动能级的变化常伴随发生转动能级的变化，所以振动光谱是由一些谱带组成的。它们大多在0.78～50μm的范围内。一般红外光谱仪的工作范围则为2～25μm。

三、电子光谱

在电子光谱中分子所吸收的光能使价电子激发到较高的能级。使电子能级发生变化所需的能量约为使振动能级发生变化所需能量的10～100倍。电子能级发生变化时，常同时发生转动和振动能级的变化，因此从一个电子能级转变到另一个电子能级时，产生的谱线不是一条，而是无数条，实际上观测到的是一些相互重叠的谱带。在一般情况下也很难决定电子能级的变化究竟相当于哪一个波长。所以一般把吸收带中吸收强度最大的波长（即吸收峰的波长）用λ_{max}表示。电子光谱在可见及紫外区域内出现。

物质对辐射的吸收性质用吸收曲线（即吸收光谱图）来描述。光谱图是被研究物质在光源各波长的透射率（T）或吸光度（A）的记录，它反映了物质在不同光谱区域吸收能力的分布情况。光谱图的形状与物质特性结构有关。因此可用光谱图来鉴定有机物结构，在某些特定波长下测量A，即可对物质进行定量分析。

15-2 紫外和可见吸收光谱

一、紫外光谱的一般特性

紫外和可见光谱常用UV或VIS作代号。紫外光谱仪是最早应用来测定有机化合物分子

结构的光谱仪。紫外光的波长范围为100～400nm，其中100～200nm段称为远紫外区，200～400nm段称为近紫外区。由于波长很短(100～200nm)的紫外光会被空气中O_2、N_2、CO_2所吸收，因此必须将空气除掉，在真空中进行工作，故远紫外区的吸收光谱又叫真空紫外，操作技术要求很高，在有机化学中用途不大。而一般所指的紫外光谱为近紫外区域的吸收光谱，它对共轭体系有吸收，从而在有机化学中具有使用价值。波长在400～800nm的称为可见光谱。常用的分光光度计例如751型分光光度计，包括紫外和可见光两部分，即波长在200～800nm(或200～1000nm)。有机化合物的紫外光谱由分子中电子跃迁而产生的。从分子轨道来看，根据电子在分子中成键的种类不同，可分为σ电子(单键的电子)、π电子(双键的电子)。O、N、X或S等原子上的未成键电子为n电子(即孤电子对处在非键轨道上，即n轨道上。在成键过程中，能量没变化，因此n电子能量较π电子、σ电子能量都高)。当有机化合物吸收了紫外或可见光后，分子中的σ电子、π电子或n电子能跃迁到较高的π^*或σ^*轨道上去。现将各种跃迁所需能量的大小顺序及跃迁能量示意图表示如图15-1和15-2中。各种跃迁所需能量大小可归纳如下：

$$\sigma\rightarrow\sigma^* > n\rightarrow\sigma^* > \pi\rightarrow\pi^* > n\rightarrow\pi^*$$

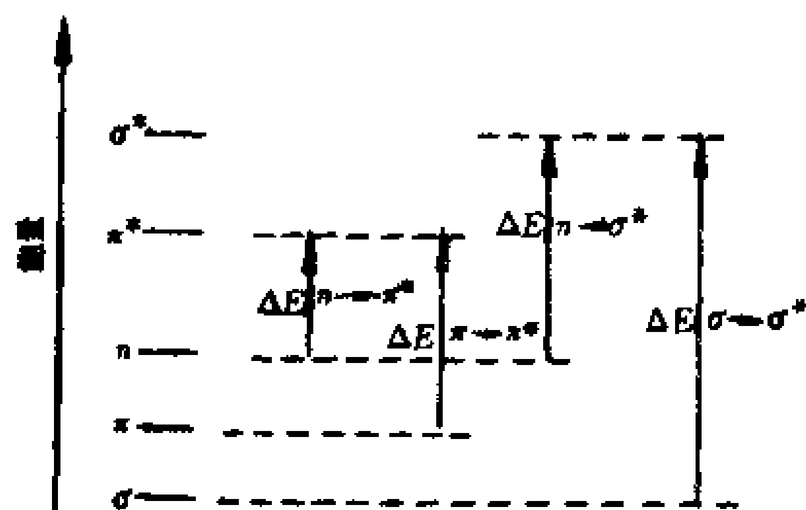


图15-1　各种电子跃迁的相对能量

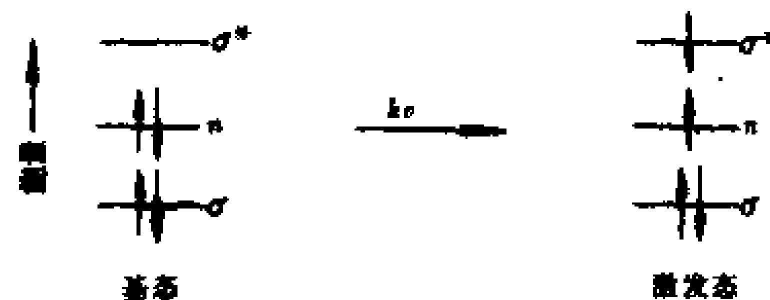


图15-2　$n\rightarrow\sigma^*$跃迁

因此一般未成键的未共用电子对(孤电子对)最易跃迁到激发态。简单分子中的$n\rightarrow\pi^*$跃迁所需的能量最小，吸收带出现在长波段方向。成键电子中π电子较相应的σ电子易跃迁到激发态，故$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁吸收带出现在较短波段方向(近紫外区)，而$\sigma\rightarrow\sigma^*$跃迁则出现在远紫外区。

根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律，一定波长单色入射光透过溶液，入射光被吸收程度，取决于溶质性质、溶液浓度和液层厚度：

$$A = EcL = -\log I/I_0$$

式中I_0为入射光强度，I为透射光强度，I/I_0为透射比，$\log I/I_0$为透光率(%)，$-\log I/I_0 = A$为吸光度；c为溶液的摩尔浓度(mol/l)；L为液层厚度；E为消光系数(吸收系数)。若已知化合物分子量，则用摩尔消光系数$\varepsilon = EM$来表示吸收强度，上式可写成：

$$A = \varepsilon cL = -\log I/I_0 \text{ 或 } \varepsilon = A/cL$$

通常文献中仅指出吸光度极大处的波长(λ_{max})及其摩尔消光系数(ε)。例如：对甲苯乙酮紫外谱图(图15-3)中所示：$\lambda_{max}^{甲醇} = 252$nm，$\varepsilon = 12300$(相当A为0.5707)。

能吸收可见及紫外光(800～200nm)的孤立官能团叫做发色团。从结构上看，发色团分子中含碳碳共轭结构(C═C—C═C)、含有杂原子的共轭结构(C═C—C═O)、能进行$n\rightarrow\pi^*$跃迁的基团(C═O 、N═O 、C═S 、C═N 等)、能进行$n\rightarrow\sigma^*$跃迁并在近紫外区能吸收的原子

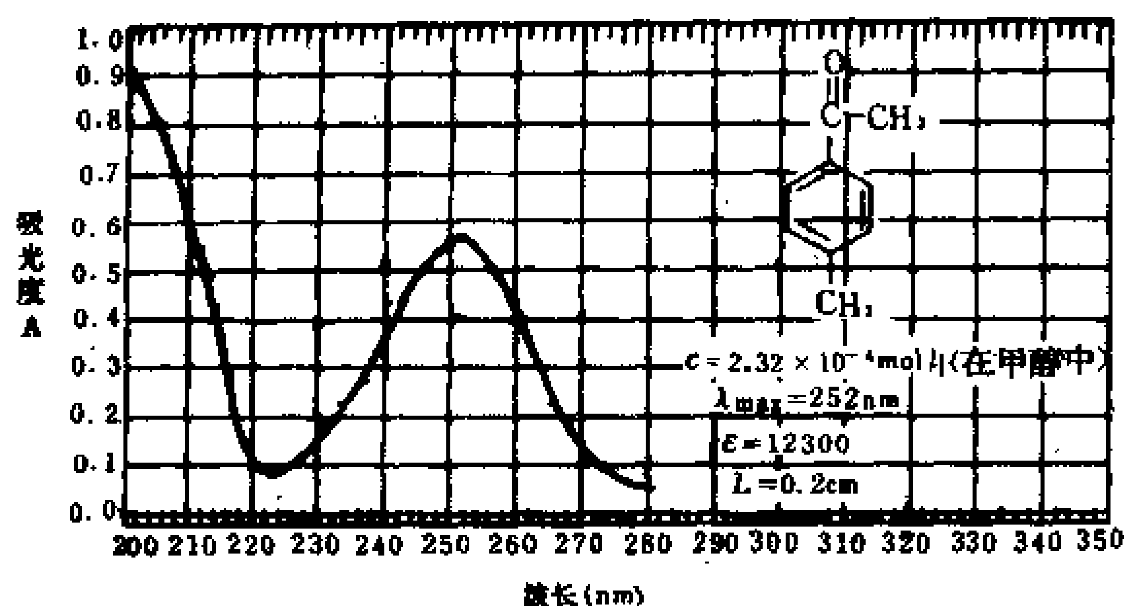
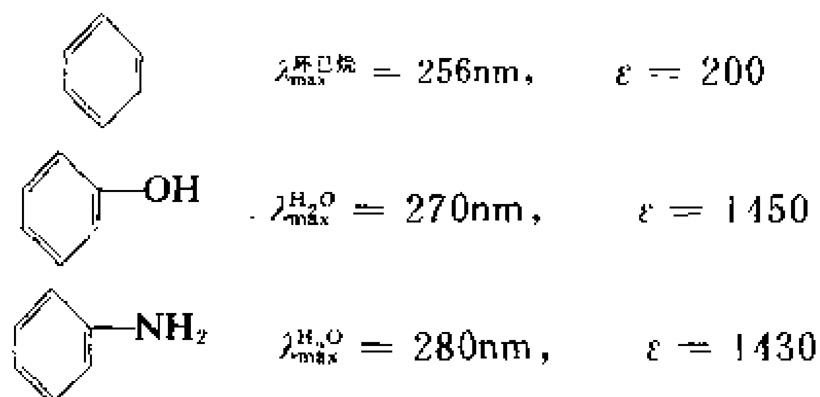


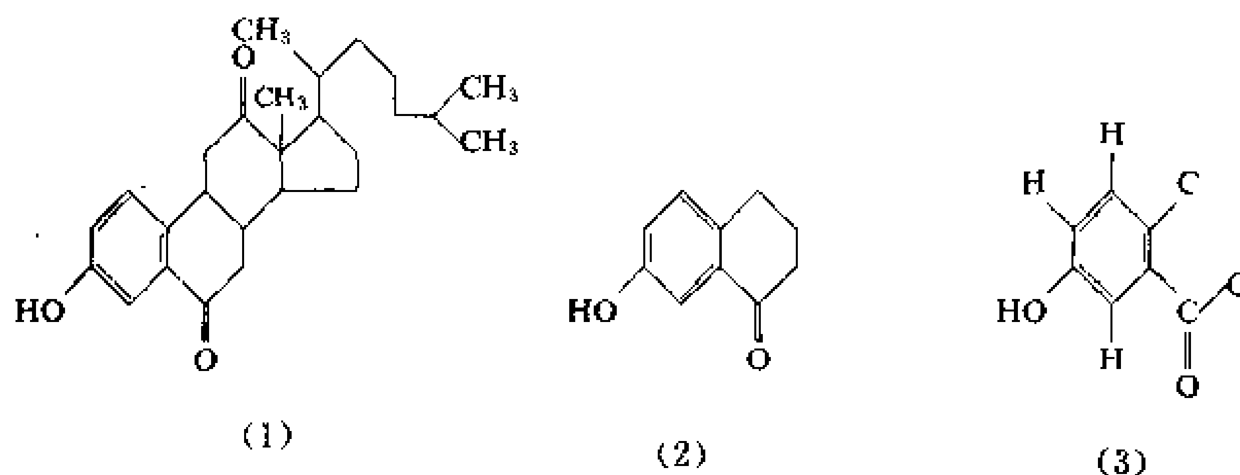
图15-3 对甲苯乙酮紫外光谱图

或基团。

有些官能团在波长200nm以上没有吸收带，但是它们与发色团联结在一起时能使吸收带向长波方向移动(称为红移效应)，并使吸收的程度增加，有助于生色和加深颜色，这种官能团叫做助色团。从结构上看，此官能团含有孤对电子，例如：$-\ddot{N}H_2$、$-\ddot{O}R$、$-\ddot{O}H$、$-\ddot{N}R_2$、$-\ddot{S}R$、$\ddot{C}l$、$\ddot{B}r$等。又如：



根据化合物的紫外光谱可以推测它所含的发色团。例如，化合物(1)的紫外光谱与化合物(2)相同，由此可以推测它们含有取代类型相同的发色团(3)。



二、紫外光谱和有机化合物分子结构的关系

由于分子中各类成键形式不同而产生的σ、π、n电子，随着它们跃迁所需的能量不同，造成在紫外光谱中表现出吸收波长的不同。这一点为我们分析各类有机化合物的紫外光谱提供了依据。下面分别讨论各类有机化合物的紫外光谱。

1. 饱和有机化合物

对于分子中只有 C—C 键与 C—H 键的分子，只能发生$\sigma\rightarrow\sigma^*$跃迁，由于$\sigma$电子不易激

发，故跃迁需要能量较大。如甲烷和乙烷的 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁在125nm 和135nm，饱和烃的吸收一般波长在150nm 左右，在远紫外区。因此饱和烃在近紫外及可见区没有吸收带。但当饱和烃中的氢原子被杂原子 O、N、X 等原子或基团取代，由于这类原子有非键轨道上的 n 电子，它不但使原有的 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁能量降低，向长波移动，而且还产生 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。表15-2中列出了甲烷及其衍生物 $\sigma\rightarrow\sigma^*$、$n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁值。

表15-2　一些化合物的 $\sigma\rightarrow\sigma^*$、$n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁值

化合物	$\sigma\rightarrow\sigma^*$ λ_{max} (nm)	$n\rightarrow\sigma^*$ λ_{max} (nm)	化合物	$\sigma\rightarrow\sigma^*$ λ_{max} (nm)	$n\rightarrow\sigma^*$ λ_{max} (nm)
CH_4	125		CH_3OCH_3		185
CH_3CH_3	135		CH_3Br		204
CH_3Cl	161—154	173	CH_3NH_2	173	215
CH_3OH	150	183	CH_3I	210—150	258

从表中可以看出，C—O（醇、醚）、C—Cl 等基团的 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁，吸收光的波长小于200nm，在真空紫外区；而 C—Br、C—I、C—NH 等基团的 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁，吸收光的波长大于200nm，可以在近紫外区看到不强的吸收。这些化合物在吸收光谱上的差别，主要由于原子的电负性不同，原子的电负性强（如 O、Cl），对电子控制牢，激发电子需要的能量大，吸收光的波长短；反之，原子的电负性较弱，激发电子需要的能量较小，可以在近紫外区出现吸收。

由于饱和烃、醇、醚等在近紫外区不产生吸收（透明的），因此在紫外光谱中常用作溶剂。

2. 不饱和脂肪族化合物

（1）$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁　　C═C 双键可以发生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁，由于原子核对 π 电子控制不如 σ 电子牢，因此跃迁所需能量比 σ 电子小。$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁 ε 值较大，在五千到十万左右。但只有一个 C═C 双键的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁是在真空紫外吸收，例如乙烯 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁 $\lambda_{max}=185nm(\varepsilon=10^4)$，在近紫外区不能检出。同样 C≡C 与 C≡N 等 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁 λ_{max} 亦小于200nm。

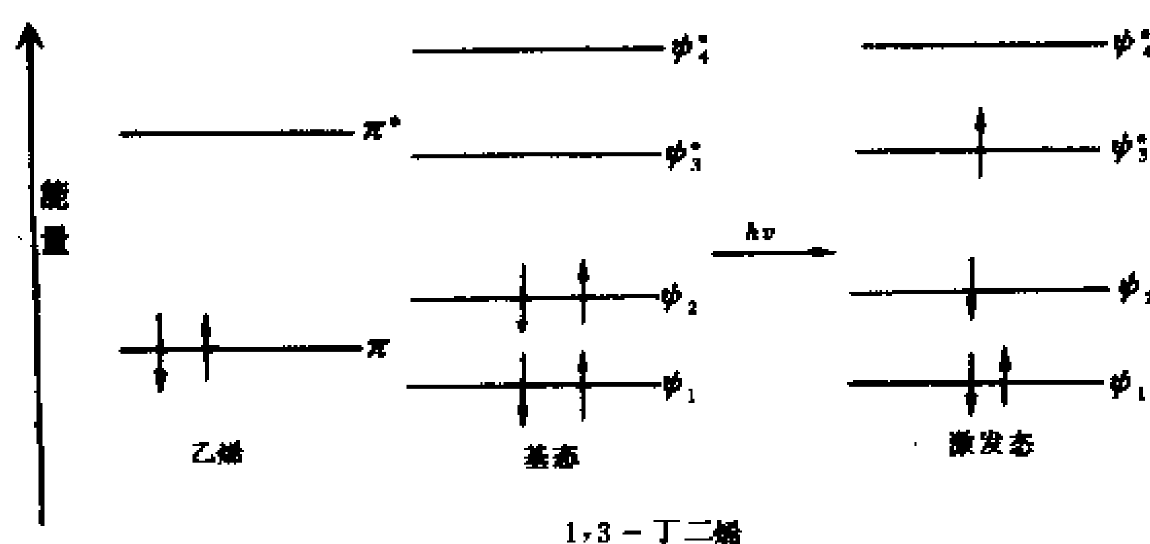
如果分子中存在两个或两个以上的双键（包括叁键），形成共轭体系，由于分子轨道的相互作用，可以形成新的成键轨道和反键轨道，电子占有的成键轨道的最高能阶（HOMO）与未占电子的反键轨道的最低能阶（LOMO）相差减少，使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所需的能量减少，因此吸收向长波位移（红移）。例如1,3-丁二烯分子中两对 π 电子填满 ψ_1 与 ψ_2 成键轨道，ψ_3^* 与 ψ_4^* 反键轨道空着的，当吸收了需要的光能后，电子发生了跃迁，见图15-4。

在这种分子中，电子跃迁可以有多种激发态，但是在有机分子中比较重要的是能量最低的跃迁。因为这种跃迁在近紫外区吸收。如1,3-丁二烯的 $\psi_2\rightarrow\psi_3$ 跃迁 $\lambda_{max}=217nm(\varepsilon=21000)$，而其他跃迁能阶相差较高，需要能量较大，在真空紫外吸收。随着共轭体系逐步增长，跃迁能阶相差逐步变小，吸收愈向长波方向位移（红移），由近紫外可以转向可见光吸收（见表15-3）。由共轭双键产生的吸收带称为 K 带，其特征是摩尔消光系数大于10^4（或 log4）。

因为共轭体系吸收（K）带的波长在近紫外区，因此在紫外光谱的应用上，占有重要地位，对于判断分子的结构，非常有用。

（2）$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁　　有些基团存在双键与孤电子对，如 >C═O、—N═O、>C═S、—N═N— 等，这些基团除了可以进行 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁有较强的吸收外，还可以进行 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁，这种跃迁所需能量较少，可以在近紫外或可见光区有不太强的吸收，ε 值在十到几百。例如脂肪醛中 >C═O 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收 $\lambda_{max}=210nm$，$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收约为290nm，见图15-5。在丁

烯醛(或其他的 α—β 不饱和醛酮)中，由于 C═C 与 C═O 组成共轭体系，其吸收带也有红移。见图15-6。



$\lambda_{max}^{己烷}=217nm, \varepsilon=21000$

图15-4　乙烯与1,3-丁二烯的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁

表15—3　多烯化合物的吸收带

化　合　物	双键数	λ_{max}, nm(ε)	颜　色
乙　烯	1	185(10000)	无色
丁二烯	2	217(21000)	无色
1,3,5-己三烯	3	258(35000)	无色
癸五烯	5	335(118000)	淡黄
二氢-β-胡萝卜素	8	415(210000)	橙黄
蕃茄红素	11	470(185000)	红

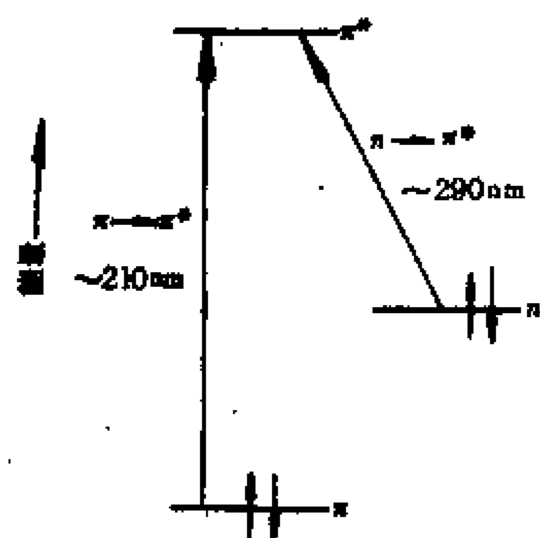


图15-5　脂肪醛的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 和 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁

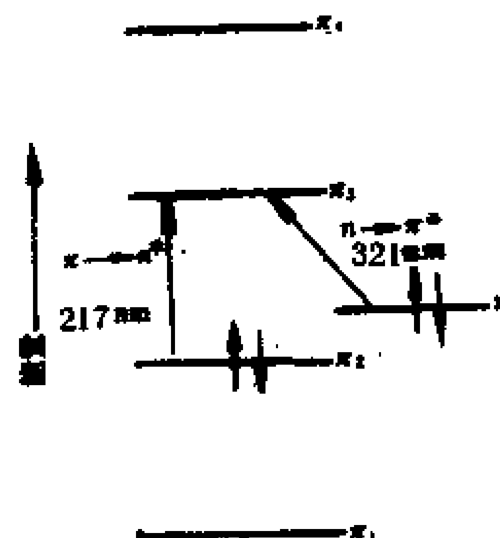


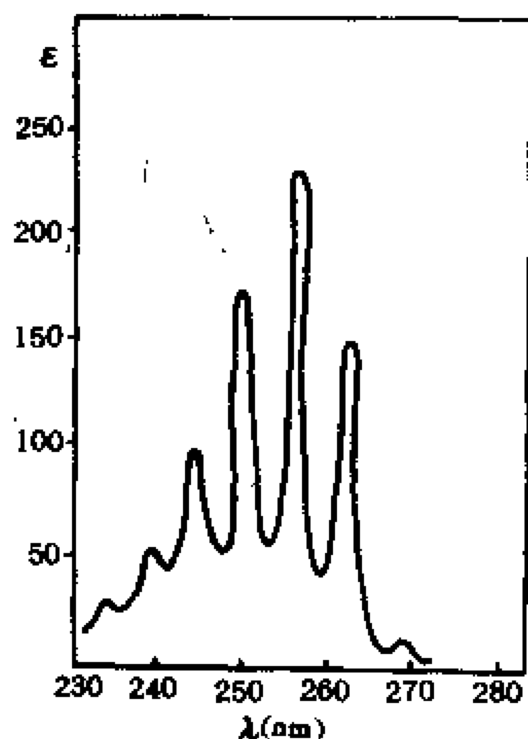
图15-6　丁烯醛的 $\pi_2\rightarrow\pi_3$ 和 $n\rightarrow\pi_3$ 跃迁

表15-4列举了常见的 $n \to \pi^*$ 跃迁化合物的吸收带，以及不同类型共轭分子吸收带。

表15—4 化合物的 $n \to \pi^*$、$\pi \to \pi^*$ 跃迁值

化合物	基团	$\pi \to \pi^*$ λ_{max}, nm(ε)	$n \to \pi^*$ λ_{max}, nm(ε)
醛	—CHO	~210(强)	285—295(10—30)
酮	>C=O	~195(1000)	270—285(10—30)
硫酮	>C=S	~200(强)	~400(弱)
硝基化合物	$—NO_2$	~210(强)	~270(10—20)
亚硝酸酯	—ONO	~220(2000)	~350(~80)
硝酸酯	$—ONO_2$	—	~270(10—20)
丁烯醛	C—C=C—C=O	217(16000)	321(20)
联乙酰	O=C—C=O	—	435(18)
2,4 己二烯醛	C—C=C—C=C—C=O	263(27000)	

从表中可以看出 $n \to \pi^*$ 跃迁的 ε 值很小，一般是由十到几百，因 $n \to \pi^*$ 属禁忌跃迁，n 与 π 轨道在不同空间之故。$n \to \pi^*$ 跃迁产生的吸收带称为 R 带。



$\lambda_{max}^{庚烷} = 255nm$

图15-7 苯的紫外光谱图

3. 芳香族化合物

芳香族化合物具有环状共轭体系，有三个吸收带。芳烃中最主要的是苯及其衍生物，苯的带（Ⅰ）λ_{max} 为184nm（$\varepsilon = 47000$），在真空紫外；带（Ⅱ）λ_{max} 为 204nm（$\varepsilon = 6900$）；带（Ⅲ）λ_{max} 为 255nm（$\varepsilon = 230$）。图15-7所示为苯的带（Ⅲ）。有人将带（Ⅰ）叫 E_1 带，带（Ⅱ）叫 E_2 带，带（Ⅲ）叫 B 带。

因为电子跃迁时伴随着振动能阶的变化，因此比带（Ⅲ）弱的吸收则分裂成一系列的小峰，吸收最高处为一系列尖峰的中心，波长为 255nm，ε 值为230，中间间隔为振动吸收，这种特征可用于鉴别芳香化合物。

苯衍生物的带Ⅱ、带Ⅲ均在近紫外吸收，见表15-5。

从表可看出，有些基团的紫外吸收光谱与 pH 关系很大，例如苯胺在酸性条件下，由于氮上孤电子对与质子结合，它的吸收光谱与苯环类似；酚在酸性与中性条件下，吸收光谱与碱性时不一样。稠环化合物的共轭体系比苯大，故带（Ⅰ）亦在近紫外区吸收。

4. 杂环芳香族化合物

苯环的 —CH= 为 —N= 所取代，或环戊二烯的 $>CH_2$ 为 >NH、—S— 或 —O— 取代后，虽使吸收增强，但对波长的影响较小，其中只有含氮化合物向长波移动较大。杂环芳香族化合物若为助色团或发色团取代，吸收带就向长波移动（红移），吸收强度也有增加。

表15—5　苯衍生物的吸收带

取代基	带Ⅰ λ_{max},nm(ε)	带Ⅱ λ_{max},nm(ε)	取代基	带Ⅰ λ_{max},nm(ε)	带Ⅱ λ_{max},nm(ε)
H	204(6900)	255(230)	$—CO_2^-$	224(8700)	268(560)
$—\overset{+}{N}H_3$	203(7500)	254(160)	—COOH	230(11600)	273(970)
$—CH_3$	206(7000)	261(225)	$—NH_2$	230(8600)	287(1430)
—I	207(7000)	257(700)	$—O^-$	235(9400)	287(2600)
—Cl	209(7400)	263(190)	—CHO	244(15000)	280(1500)
—Br	210(7900)	261(192)	$—CH=CH_2$	244(12000)	282(450)
—OH	210(6200)	270(1450)	$—NO_2$	252(10000)	280(1000)
$—OCH_3$	217(6400)	269(1480)			

注：以上用水、甲醇、乙醇为溶剂

5. 立体结构与紫外光谱的关系

从电子理论来看，共轭效应必须发生于同一平面。因此，在一个化合物中发色团与另一个发色团或助色团之间必须处于同一平面上，才能产生最大的共轭效应。由于立体阻碍而妨碍两个发色团（或助色团）处在同一平面，使吸收带发生改变，称为位阻效应。

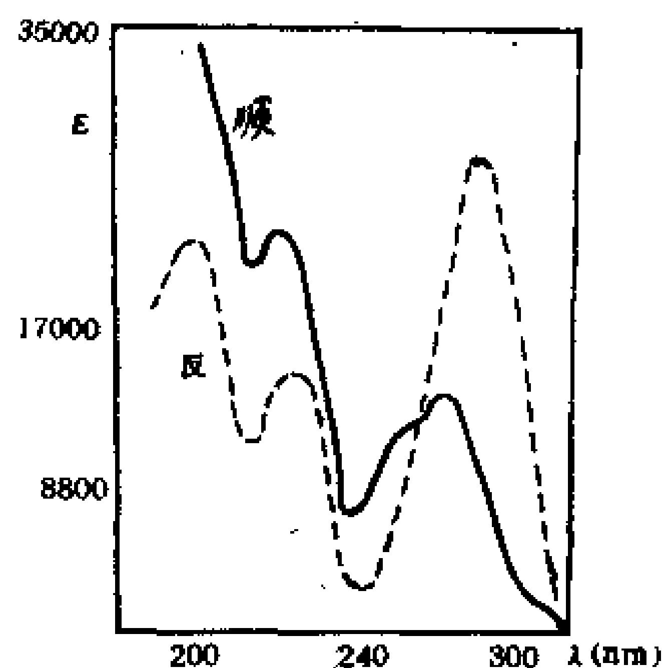


图15-8　顺反二苯乙烯紫外吸收光谱

立体异构中的顺反异构体，例如二苯乙烯中，反式的两个苯环可与烯的 π 键共平面，形成一个大 π 键体系，其吸收峰为 λ_{max} = 290nm(ε = 27000)，而顺式二个苯环在双键同一侧，由于位阻不能共平面；共轭作用不如反式有效，其紫外吸收峰 λ_{max} = 280nm(ε = 1400)。这种由于空间阻碍使共轭体系不能很好共平面而引起吸收波长与 ε 值的变化，在紫外光谱中较普遍，所以利用紫外光谱可以测定顺反异构体的构型图15-8是顺、反二苯乙烯紫外吸收光谱图。

6. 溶剂对紫外光谱的影响

由于溶质与溶剂分子间形成氢键、偶极极化的影响，使溶质吸收波长发生位移（红移）。一般极性溶剂影响大于非极性溶剂，所以选择溶剂时尽可能选用较小极性的溶剂。如图15-9。

紫外吸收光谱一定要注明使用的溶剂。常用溶剂为水、乙醇、无水乙醇、异丙醇、正己烷、环己烷、乙醚、甲醇等。

三、紫外吸收光谱的应用

1. 杂质的检查

由于紫外光谱法灵敏度很高，容易检验出化合物中所含的微量杂质。例如检查无醛乙醇中

醛的限量，可在270～290nm范围内测定其吸光度，如无醛存在，则没有吸收。又如环己烷中存在苯时，则在230～270nm范围内必有吸收带存在。

2. 有机物含量的测定

预先配制好已知不同浓度的一系列标准溶液，在紫外分光光度计上选择一定的波长进行测量，得出不同浓度下相应的吸光度。以溶液浓度 c 为横坐标，吸收度 A 为纵坐标作图，得到工作曲线；然后在同样条件下测出未知样品的吸光度，在工作曲线上求出对应的浓度，进而换算出该组份在样品中的百分含量。例如泥浆中用的絮凝剂——聚丙烯酰胺稀溶液浓度的测定即采用上法。

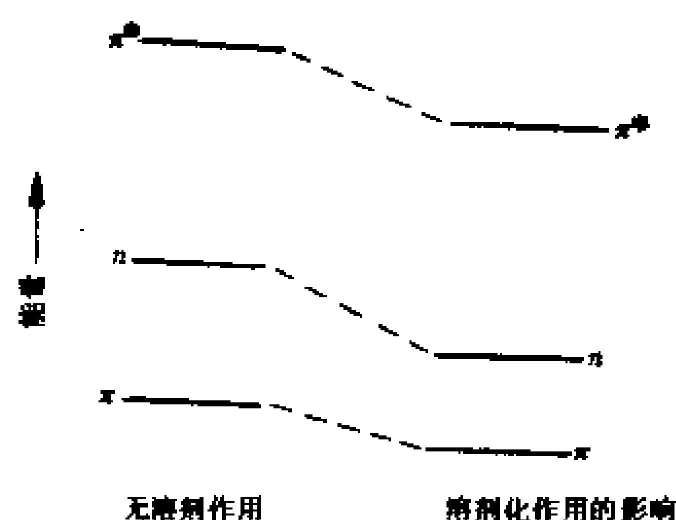
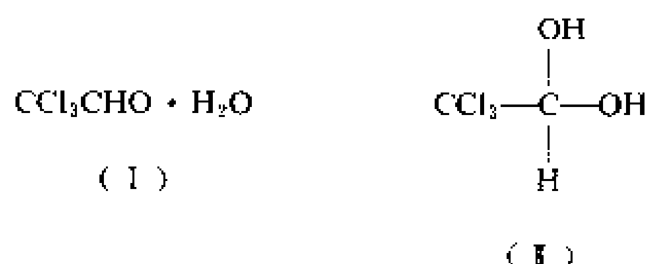


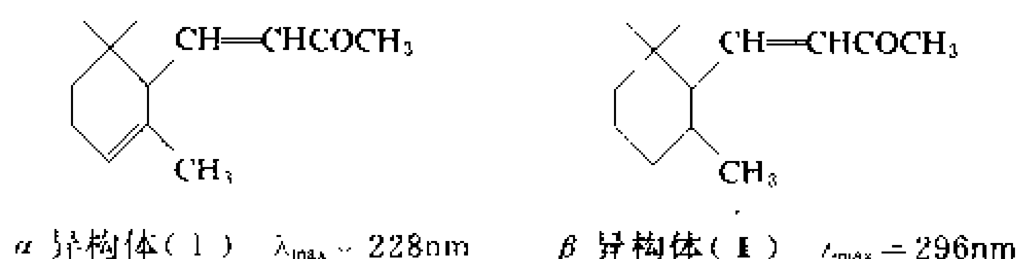
图15-9

3. 化合物结构的研究

利用紫外光谱，能推测分子中所具有的发色基团，结合化学和其他物理方法(红外、核磁、质谱等)，对结构的研究将会有所启发。例如，(1)三氯乙醛的己烷溶液在290nm($\varepsilon=33$)有醛基吸收峰，但在水溶液中此峰消失，从而可肯定三氯乙醛水合物的结构应为(Ⅱ)而不是(Ⅰ)。



(2) 紫罗酮有两个异构体 α 和 β，经紫外光测定，α- 的紫外吸收 $\lambda_{max}=228nm(\varepsilon=14000)$；$\beta$- 的 $\lambda_{max}=290nm(\varepsilon=11000)$，因此肯定 β- 异构体应具有一较长的共轭体系，为(Ⅱ)式，α-异构体为(Ⅰ)式。



α 异构体(Ⅰ) $\lambda_{max}=228nm$　　β 异构体(Ⅱ) $\lambda_{max}=296nm$

4. 化合物鉴定

具有发色团的有机物的紫外吸收带的波长和强度，已作为一般物理常数，所以紫外光谱已成为一个常用的鉴定法(定性指标)。

此外，利用紫外吸收光谱也可初步决定一些化合物的构型、构象和立体异构，从而推断分子结构的大概情况。由于分子对紫外光的吸收，基本上是分子中发色团和助色团的特征，不是整个分子的特性，所以还必须和其他的化学方法和物理方法配合，才能得出可靠的结论。

15-3 红外光谱

一定波长的电磁波代表一定的辐射能量。红外光的波长较长，它的频率和能量只能使分子发生振动及转动能级的变化，而红外光谱则一般主要反映分子振动能级的变化。红外光可进一步划分为：

近红外（$\lambda = 0.78 \sim 3\mu m, \tilde{\nu} = 12820 \sim 3333 cm^{-1}$）

中红外（$\lambda = 3.0 \sim 30\mu m, \tilde{\nu} = 3333 \sim 333 cm^{-1}$）

远红外（$\lambda = 30 \sim 300\mu m, \tilde{\nu} = 333 \sim 33 cm^{-1}$）

一般红外吸收光谱（常简写为 IR 谱）主要指中红外范围而言，波数一般在400～4000cm^{-1}。谱图是以波长 μm 及波数 cm^{-1}为横坐标表示吸收带的位置，以透射率（$T\%$）或吸收率（$A\%$）为纵坐标表示光的吸收强度。整个吸收曲线反映了一个化合物在不同波长的光谱区域内吸收能力的分布情况。由于纵坐标是透射率，所以光被吸收愈多，透射率愈低，曲线的低谷表示了它是一个好的吸收带。例如图15-10、图15-11所示。

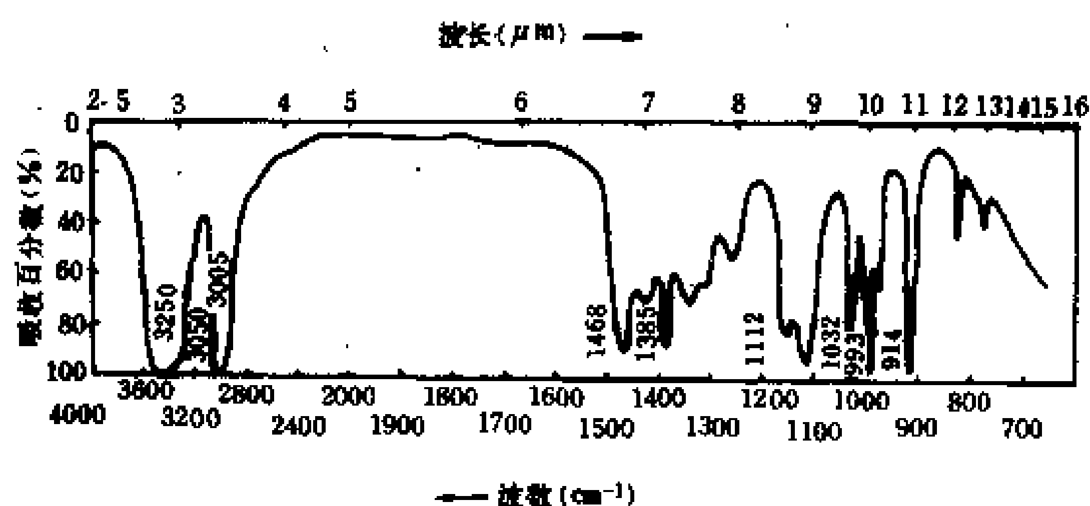


图15-10　2 丁醇的红外光谱图（液膜）

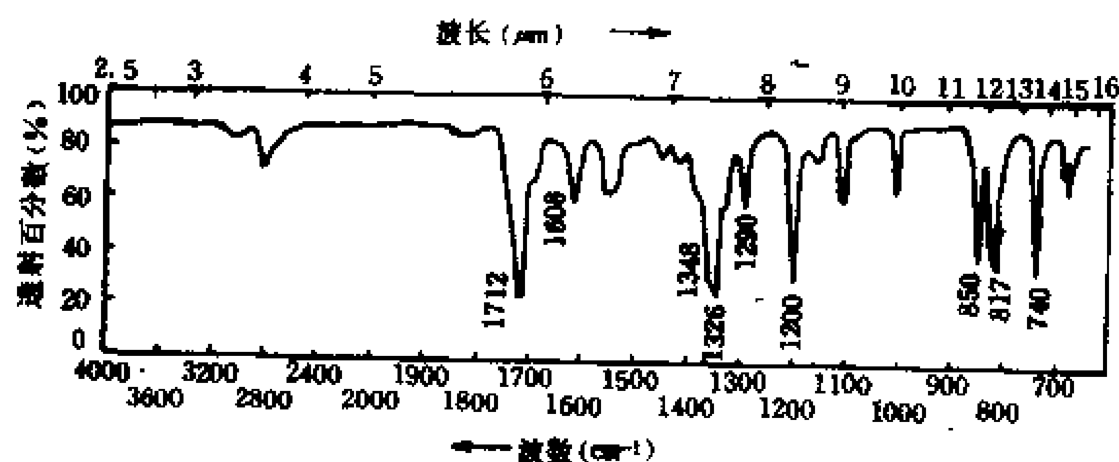
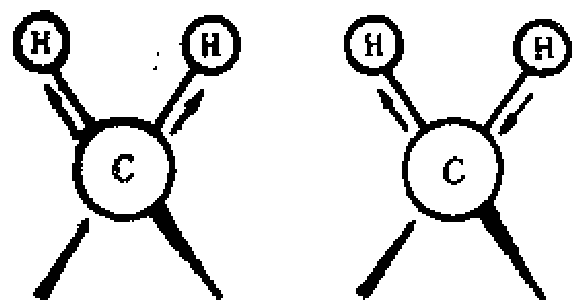


图15-11　对硝基苯甲醛的红外光谱图（1.0mg/300mgKBr）

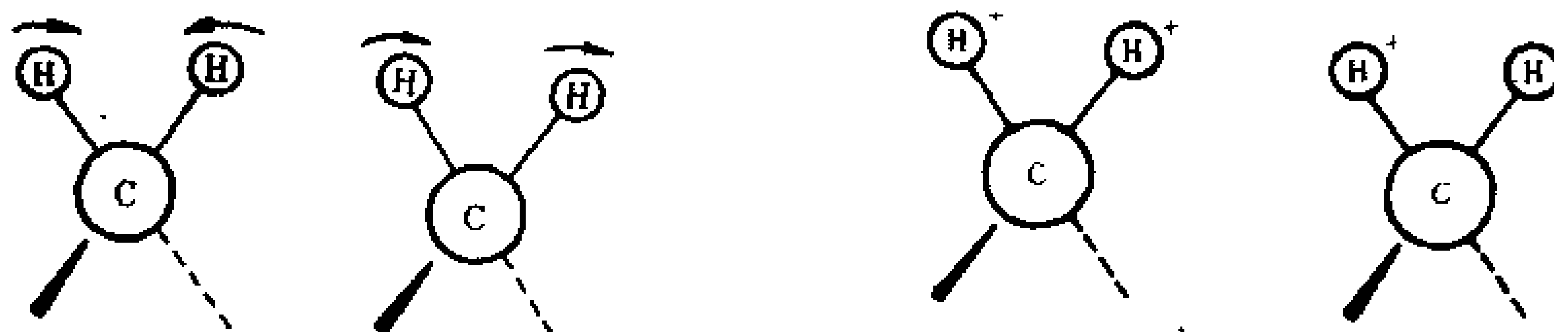
一、分子振动、分子结构与红外光谱

由吸收红外光而引起的分子振动，包括键的伸缩振动和键的弯曲振动，下式表示键的两种伸缩振动：



左式中，直线表示处在平面上的键如 C--H 键；虚线表示指向纸面后的键；楔形线则表示指向纸面之上的键。这样结构式表示了中间碳原子四个共价键的立体形式。由式子可以看出，键的伸缩振动只改变瞬时间的键长，但并不改变键角。键的弯曲振动则是在不改变键长的情况下，发生了键角的改变。例如：

面内剪式弯曲振动　平面内摇摆弯曲振动



对称伸缩振动　　非对称伸缩振动　　　　　　面外摇摆弯曲振动　　面外扭曲弯曲振动

一个多原子的有机化合物分子可能存在很多振动方式，但并不是所有的分子振动都能吸收红外光。当分子的振动不能改变分子的偶极矩时（例如 H_2、Cl_2），就不能吸收红外辐射，即不具有红外活性，当然就没有相应的吸收谱带。只有使分子的偶极矩发生变化的分子（如 CO、C_2H_5OH 等）振动才具有红外活性。分子中极性基团的振动特别容易发生较显著的红外吸收。由于多原子分子可能存在的分子振动方式很多，所以它的红外光谱总是非常复杂，要从理论上全面分析一个红外吸收光谱是比较困难的，但可以识别在一定频率范围出现的谱带由哪些化学键或基团的振动所产生（见表15-6）。相同官能团或相同的键型往往具有相同的红外吸收特征频率。因此一个有机化合物的红外光谱对有机物结构测定可有很大帮助。表15-7、图15-12分别表示一些基团的吸收带的频率和相对强度。

表15—6　红外光谱中各种键吸收谱带的区域

波数(cm^{-1})	3700—2800	2400—1900	1900—1500	1500—500
键型和振动类型	Y—H 键伸缩振动	Y≡Z 叁键和累积双键伸缩振动	Y＝Z 双键伸缩振动	单键和重键的弯曲振动，较重原子参与伸缩振动

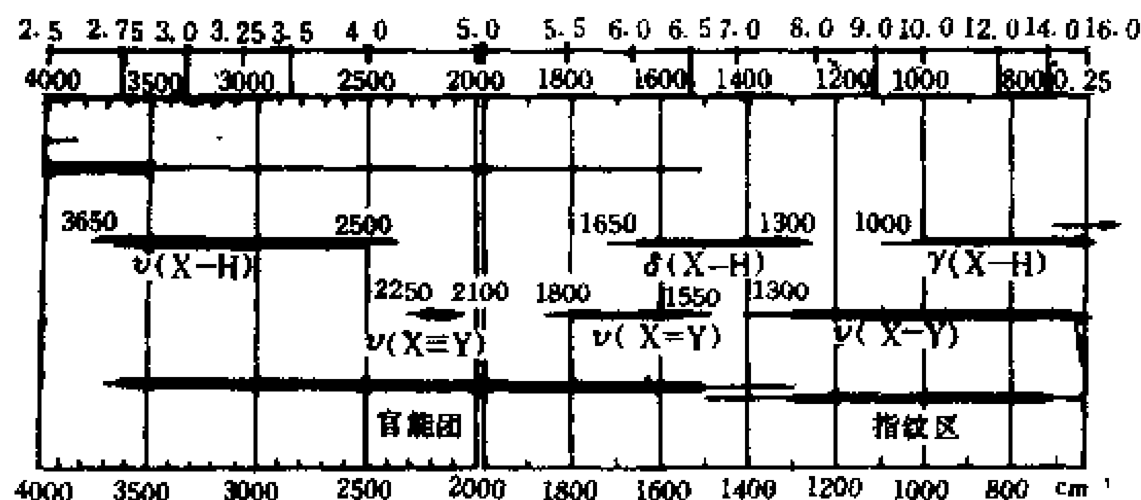


图15-12　一些基团的振动频率

X=C、N、O；ν：伸缩；δ：面内弯曲；γ：面外弯曲；细线表示吸收带在此出现的情况较少

从图中看出 X—H 、X≡Y 、X═Y 等键（即有机化学中重要的官能团）的伸缩引起的吸收带在比较狭窄的范围内出现，彼此之间极少重叠（3650—2500cm^{-1}，2250—2100cm^{-1}，1800—1550cm^{-1}等）。根据未知物红外光谱图中有无某种官能团的吸收带，可以推测化合物中含的官能团。例如醛、酮分子中的羰基在1690—1750cm^{-1}处有一强的吸收带，如未知物的红外光谱图中这一范围内没有吸收带，可以肯定它不是羰基化合物，如有吸收带，它可能含有羰基。

因此3700～1500cm⁻¹区称为官能团区。在1400～650cm⁻¹频率范围内的吸收带是由键的弯曲振动所产生的，吸收带的位置和强度随化合物而异，每一个化合物有它自己特点，因此此区叫指纹区。在未知物的红外光谱图中，若指纹区与某一标准样品相同，就可以断定它和标准样品为同一化合物，因此可以用作有机化合物鉴定。影响吸收频率移动的因素有两种：一种是测定条件不同引起(气态、固态、液态、溶剂的极性等)，另一种是分子结构不同引起(例共轭、氢键可使频率向低波数位移)。

表15—7　一些基团的特征频率

	基　　团	频率(cm^{-1})	强　度
A	烷基	2853—2962	m—S
	C—H (伸缩)	1380　1385	S
	—CH(CH_3)$_2$	及　1365　1370	S
	—C(CH_3)$_3$	1385—1395	m
B	烯烃类	及　～1365	S
	C—H (伸缩)	3010　3095	m
	C═C (伸缩)	1620—1680	v
	RCH═CH_2 面外弯曲(C—H)	985　1000	S
		及　905—920	
	R_2C═CH_2 面外弯曲(C—H)	880—900	S
	Z—RCH═CHR 面外弯曲(C—H)	675—730	S
	E—RCH═CHR 面外弯曲(C—H)	960　975	S
C	炔烃		
	≡C—H (伸缩)	～3300	S
	C≡C	2100～2260	v
D	芳烃		
	Ar—H(伸缩)	～3300	v
	芳香取代类型(δ_{C-H})		
	一取代	690—710	(v,S)
		及　730　770	(v,S)
	邻二取代	735—770	S
	间二取代	680—725	S
		及　750—810	S
	对二取代	790—840	S
E	醇、酚和羧酸		
	—OH (醇、酚)	3200—3600	宽、S
	—OH (羧酸、氢键)	2500—3600	宽、S
F	醛、酮、酯和羧酸 C═O (伸缩)	1690—1750	S
G	胺 N—H (伸缩)	3300—3500	m 双峰
H	腈 C≡N (伸缩)	2200—2600	m
I	胺 —NH_2	3600—3200	m 双峰

S＝强，m＝中，v＝不变，～＝约

表15-7中数据可以归纳为图15-12和表15-6。

二、红外光谱的剖析

由于官能团特征吸收大多集中在高频区，而低频区又最能显示分子结构的细微变化，所以分析谱图时，可以从特征频率入手，发现某官能团后，再根据指纹区的吸收情况进一步论证基团与其它基团的结合方式。

下面举几个简单例子说明剖析红外谱图的一般方法

例 1　推测化合物 $C_{14}H_{14}$ 的结构（熔点 51.8～52.0℃）

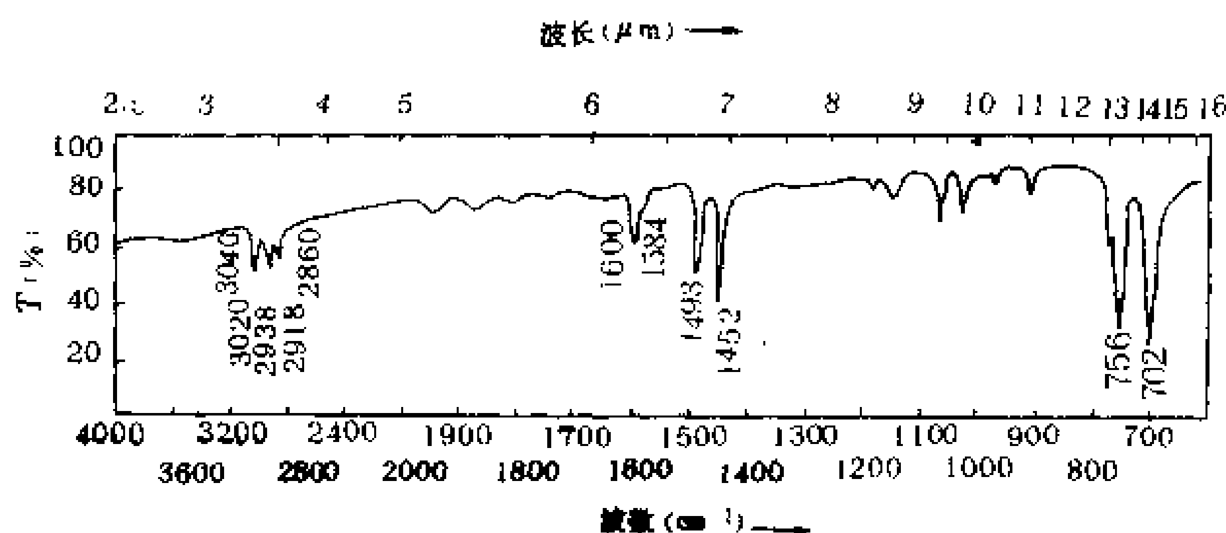


图 15-13　$C_{14}H_{14}$ 的红外光谱

该化合物的通式 C_nH_{2n-14} 与 C_nH_{2n+2} 比较少 16 个氢原子，每一个不饱和度（重键或成环）应少两个氢原子，因此化合物的不饱和度为 8(16/2)。一个苯环的不饱和度为 4（一个环，3 个双键），化合物的不饱和度大，就需考虑它分子中是否有苯环。从图 15-13 中 3000cm⁻¹以上部分（—OH、—NH₂、≡CH、═CH₂、Ar—H）观察：3020cm⁻¹处有吸收峰，可能有苯环或烯键，但在 1620～1680cm⁻¹处无吸收，排除了烯键可能性，1600、1493 处有吸收，证明分子中有苯环。756、702 两个吸收带说明苯环上仅有一个取代基。化合物不饱和度为 8，又不含烯键，因此可能含两个苯环，可能的结构为 1,2-二苯乙烷或 1,1-二苯乙烷｛$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ 或 $(C_6H_5)_2CHCH_3$｝。但在 1380cm⁻¹附近无吸收带，排除甲基的存在，因此结构只可能是 $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$。从手册上查其有关化合物的物理常数（熔点），证明这一结论是正确的。

例 2　推测化合物 C_8H_8O（沸点 202℃）的结构

通式 C_nH_{2n-8}，其不饱和度为 5，由图 15-14 可见，3200～3600cm⁻¹处无吸收峰，证明分子中无羟基。1680cm⁻¹处有强吸收，说明化合物中含有羰基。1600、755、690cm⁻¹处的吸收带说明化合物含有一取代苯环。1360cm⁻¹处的吸收带说明化合物中含有甲基。因此 C_8H_8O 可能的结构为 C_6H_5—C(=O)—CH_3（苯乙酮）。

例 3　化合物 $C_3H_6O_2$ 为液体（沸点 141℃），推其结构。

通式 $C_nH_{2n}O_2$ 的不饱和度为 1，图 15-15 中，3600～2500cm⁻¹为羧基的典型吸收带，1710cm⁻¹为羧基中的羰基。因此化合物可能的结构为 CH_3CH_2COOH（丙酸）。

例 4　化合物 C_4H_5N 为液体（沸点 77.5～79℃），推其结构。

通式 $C_nH_{2n-3}N$ 的不饱和度为 3。图 15-16 中，2260cm⁻¹为 C≡N 的吸收带。1647、990、935 为 RCH═CH₂ 的吸收带。因此化合物的结构为 CH₂═CHCH₂C≡N（3-丁烯腈）。

从上面四个实例中看出红外光谱图可判断官能团存在，可鉴定有机化合物结构。另外红外光谱还可判断同分异构体、化学反应进程、物质的纯度等。例 C_4H_6O 可能有三种异构体：3-丁烯

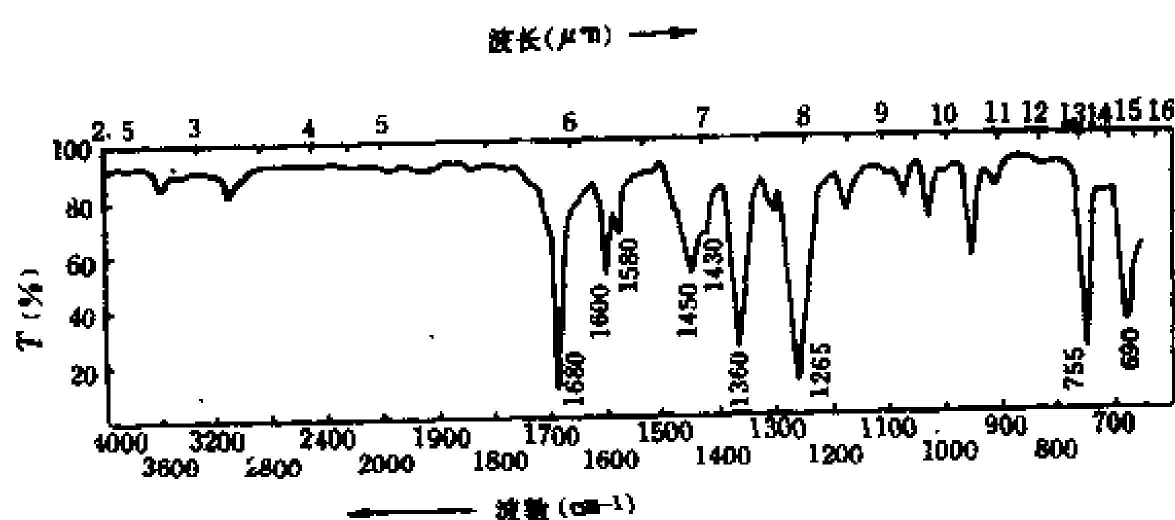


图 15-14 化合物 C_8H_8O 的红外光谱图(液膜)

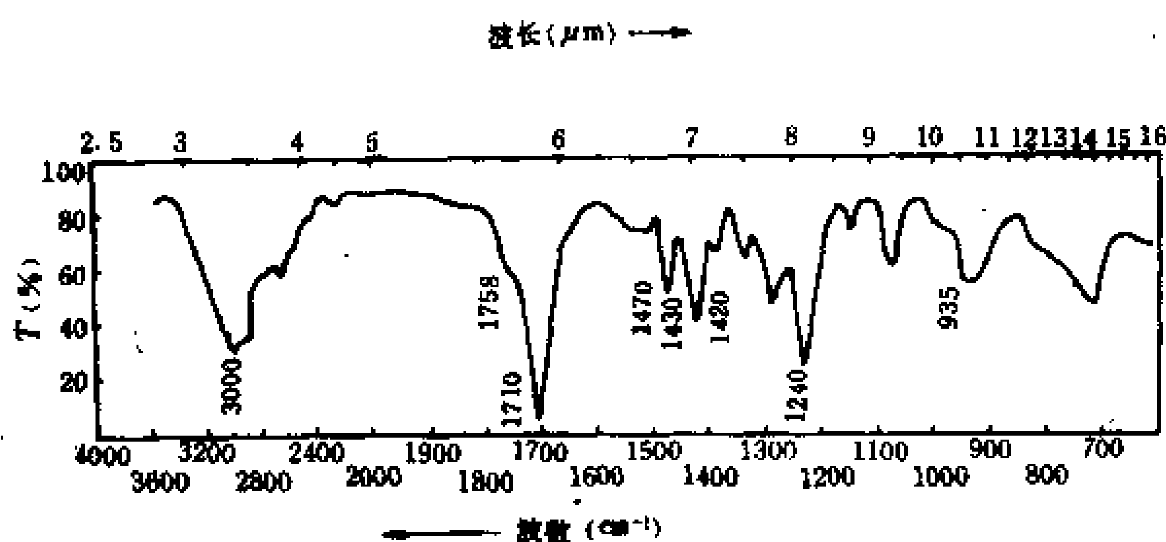


图 15-15 化合物 $C_3H_6O_2$ 的红外光谱图(液膜)

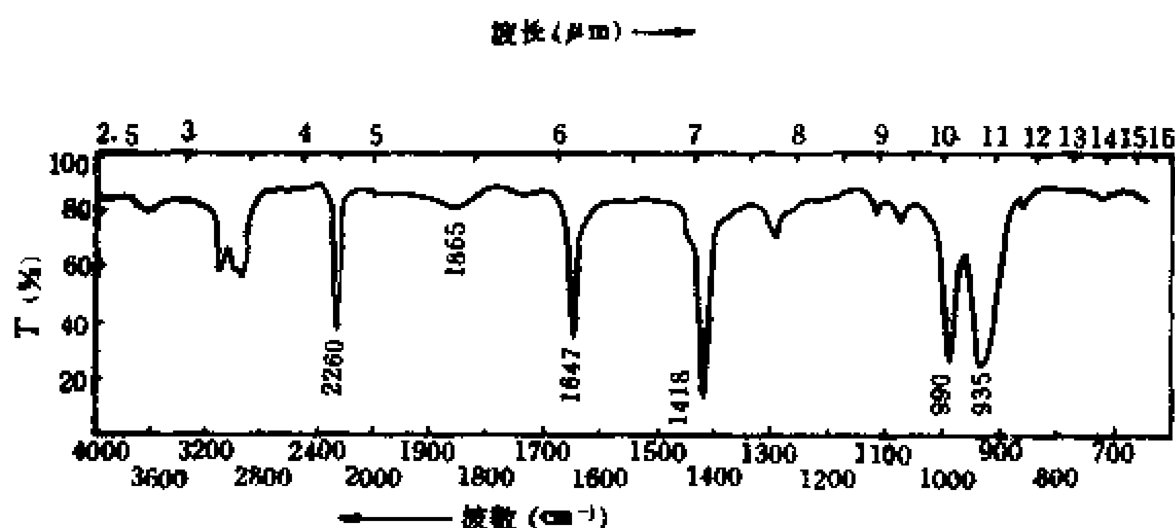
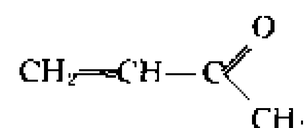


图 15-16 化合物 C_4H_5N 的红外光谱图(液膜)

-2-酮;顺、反-2-丁烯醛,它们均为共轭羰基化合物,从红外谱图上可看出 1750～1690cm⁻¹处有一强吸收带,可证实有典型羰基存在,另在指纹区 910cm⁻¹与 990cm⁻¹处有强吸收带,可证实具有 $CH_2{=}C\langle^{H}$ 结构,从而判断该化合物结构为:



又例某醛氧化成酸,可直接测定反应液的红外光谱,从 $\rangle C{=}O$ 吸收峰逐渐减弱,而 $—C\begin{smallmatrix}O\\ OH\end{smallmatrix}$ 吸收峰逐渐增强,可以检查反应中酸生成的进程。

三、红外光谱在高分子化学工业中的应用

红外光谱法不仅在测定有机结构上用处大，在高分子化学工业中同样是很重要的。人们常用红外光谱图来鉴定未知高聚物样品；研究聚合反应机理；剖析三大合成材料中的添加剂、填料；及定量分析共聚物的组成等。由于红外光谱的广泛应用，已使人们能比较详尽地了解高聚物的结构与产品特性的关系，从而促进三大合成的发展，为试制新品种及合成工业中三废的综合利用等创造有利条件。下面简介红外光谱在高分子化学工业上的应用。

1. 鉴定高聚物未知样品

由于许多高聚物都由相同元素组成，所含的官能团又因聚合物不溶等特性而难以用化学方法检测，但能够反映分子结构的红外光谱法在聚合物样品鉴定中占有重要地位。目前红外显微镜、衰减全反射（ATR）等附件的应用，使得测定单根纤维、大块橡皮、不透明物件表面上的涂料等成为可能，更扩大了红外光谱在这方面的应用范围。

用红外光谱法来鉴定聚合物样品，和检测其他有机物一样，是基于结构不同的化合物都有它特征的红外吸收谱，为了使检测工作更为方便，光谱工作者在总结大量聚合物的红外谱图基础上编制了如图 15-17 和图 15-18 的系统图，操作者只要根据样品谱图中所出现的特征吸收峰，对照该系统图就可以很快地使样品得到鉴别。

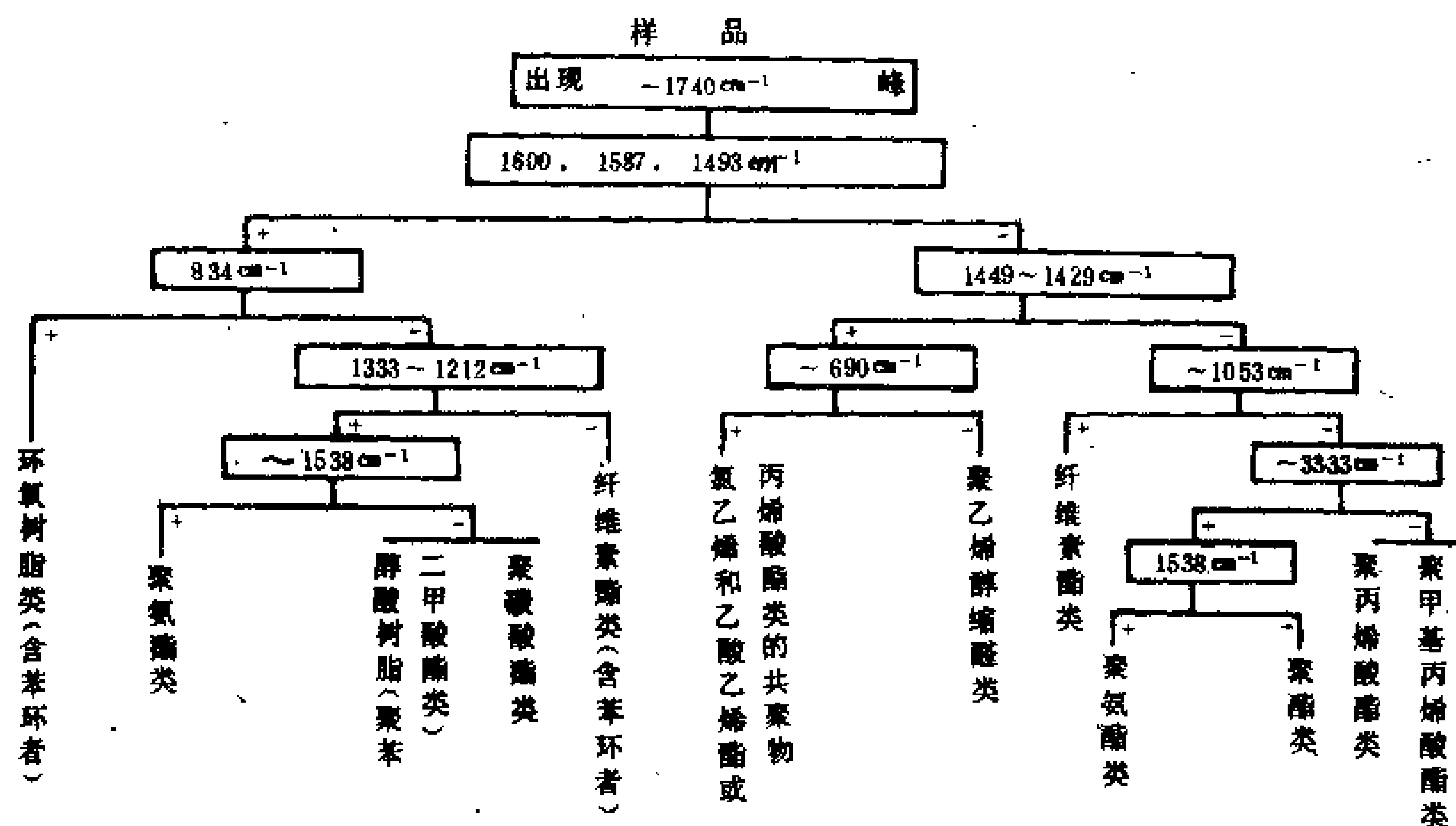


图 15-17 高分子聚合物的红外光谱图（Ⅰ）

"+"表示吸收峰出现，"-"表示没有吸收峰

聚合物中有很大一部分是含有羰基和苯核的，因而在获得样品的红外谱图后，应该首先观察样品谱图中有无~1740cm⁻¹羰基吸收峰和代表苯基存在的~1600、~1587 和 ~1493cm⁻¹峰，根据这些峰的存在与否，可以使考虑的范围大大缩小。

2. 考察聚合物的链结构

聚合物的链结构和产品的物理化学性质以及机械性能密切相关，因此了解聚合物的链结构有着实际意义。

图15-18 高分子聚合物的红外光谱鉴定系统图(Ⅰ)
"+"表示吸收峰出现;"−"表示没有吸收峰

用红外光谱来考察聚合物的链结构最为方便。例如利用不同构型的 C═C 双键在~900cm⁻¹区的特征吸收,可以使三种聚丁二烯的结构得到明确区分。1,3-丁二烯的三个聚合物光谱图如图15-19中所示,图中A的结构单元应是 $\underset{-CH_2}{\overset{H}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{CH_2-}{\overset{H}{}}$,因为724cm⁻¹峰和1650cm⁻¹峰是顺式烯烃的特征;同样在B图中的967cm⁻¹处有强吸收峰出现和1650cm⁻¹峰的减弱,表明聚合物具有反式烯烃结构,它的基本单元应是 $\underset{H}{\overset{-CH_2}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{CH_2-}{\overset{H}{}}$;而C图中的911cm⁻¹、990cm⁻¹及1645cm⁻¹峰的出现,则显示聚合物具有 $-\underset{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{CH}}{CH}-CH_2-$ 结构。因此三者虽然都是1,3-丁二烯的均聚物,但是由于A呈顺式1,4加成,B呈反式1,4加成,C呈1,2加成,使所有聚合物均不相同,从而反映出不同光谱图。至于共聚物的链结构则可以将其光谱和均聚物的光谱比较得知。对于嵌段共聚,由于结构规整,它的光谱相当于各聚合单体呈均聚合物时的光谱的叠加(即加和),图15-20可表示。

3. 研究高聚物的化学反应

在聚合物中引入交联,一般能优化产品的性能,例如可增加硬度等,但对于线型聚合物,却不希望引入交联,因为它将影响加工性能。在熔融状态下的粘度对于交联的引入是敏感的,但是这种粘度的测定并不能进一步显示交联的本质,而应用红外光谱却可以弥补这个缺陷。例如,丁二烯与苯乙烯共聚,可以从产品的红外光谱的三取代苯环特征吸收峰来了解这种交联的

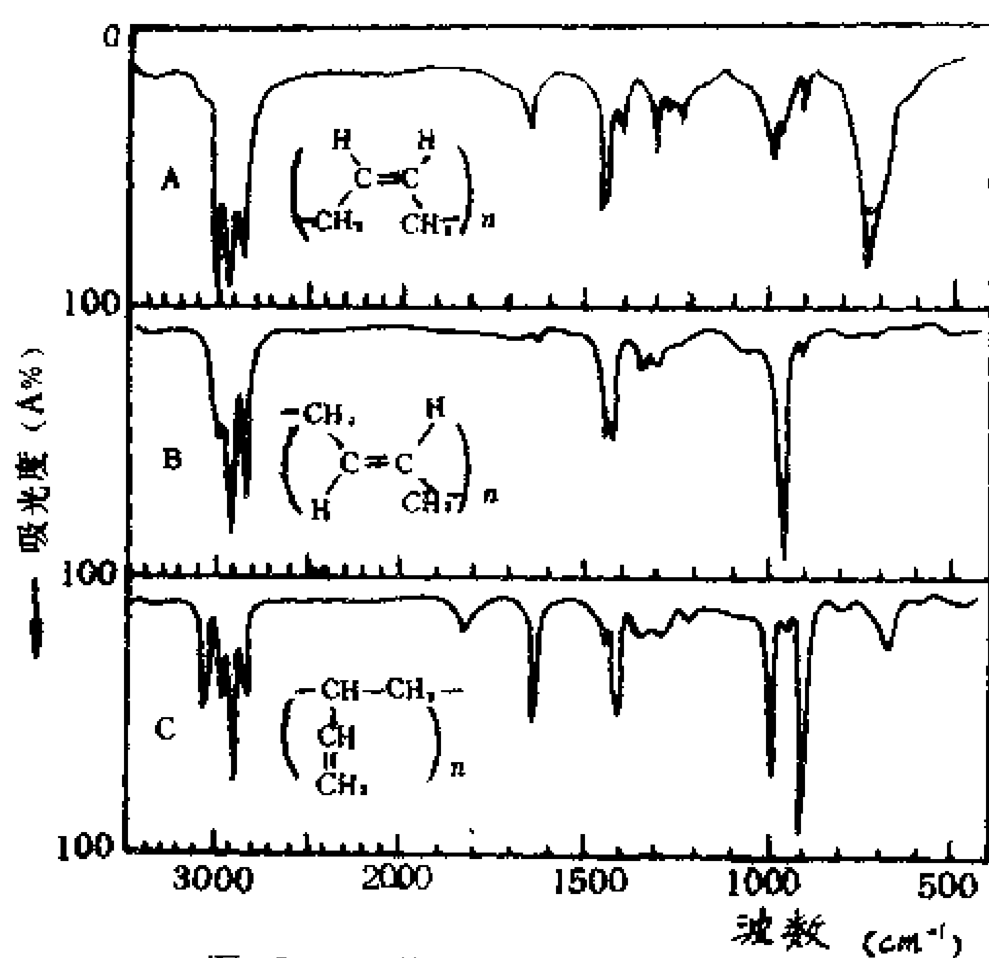


图 15-19 聚 1,3-丁二烯的红外光谱

本质 又例如利用红外光谱可研究环氧树脂的固化，如果把环氧树脂和各种固化剂混合后夹在 KBr 薄片间加热，每隔一定时间测其红外光谱，发现固化过程中代表环氧基 $\underbrace{-CH-CH_2}_{O}$ 的 $910cm^{-1}$ 峰将逐渐减弱，若取该峰与 $1610cm^{-1}$（由苯核骨架振动引起在固化过程中强度不变）的吸光度比值对固化时间作图，即可得到一组固化速度曲线，从而可找出最佳固化剂和固化条件。

4. 定量分析共聚物的组成

红外光谱可以用来定量测定共聚物的组成。由图 15-20 可知：聚甲基-苯基硅氧烷的光谱是聚甲基硅氧烷和聚苯基硅氧烷光谱的叠加。如果以它们二者为

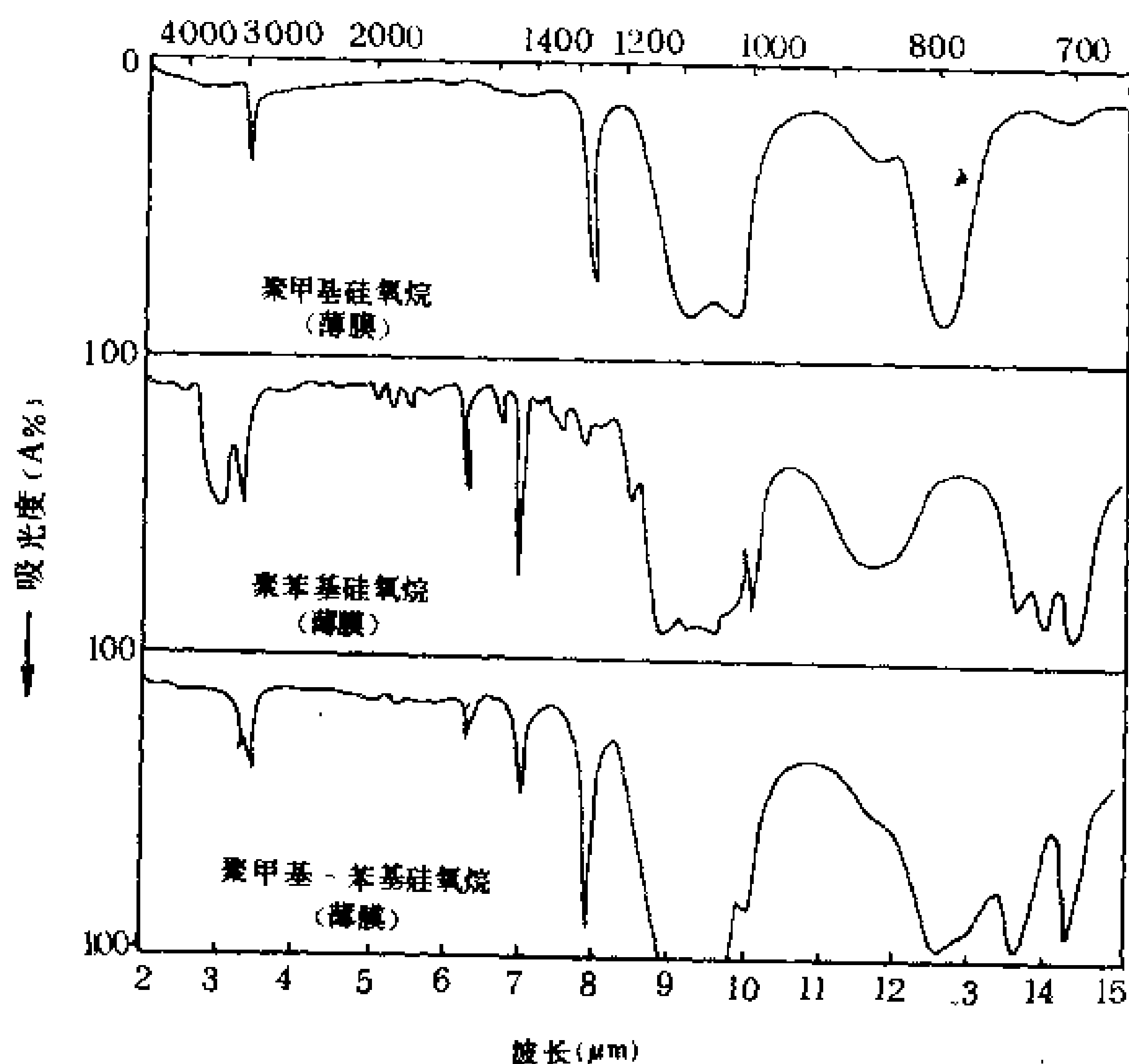


图 15-20 典型硅氧烷聚合物红外光谱图

标准物，并从各自的光谱中选取代表甲基的 $1265cm^{-1}$峰和代表苯基的 $1440cm^{-1}$峰作为分析峰，采用比例法就可测定聚甲基-苯基硅氧烷中甲基与苯基的相对含量。为此，配制一批已知量的聚甲基硅氧烷与聚苯基硅氧烷的混合物，测定这一组混合物在 $1265cm^{-1}$与 $1440cm^{-1}$处吸光度比值，并用来对已知的甲基/苯基比作图，从而得到如图 15-21 的工作曲线，这条工作曲线可以用来测定聚甲基-苯基硅氧烷样品中的甲基与苯基的相对含量。

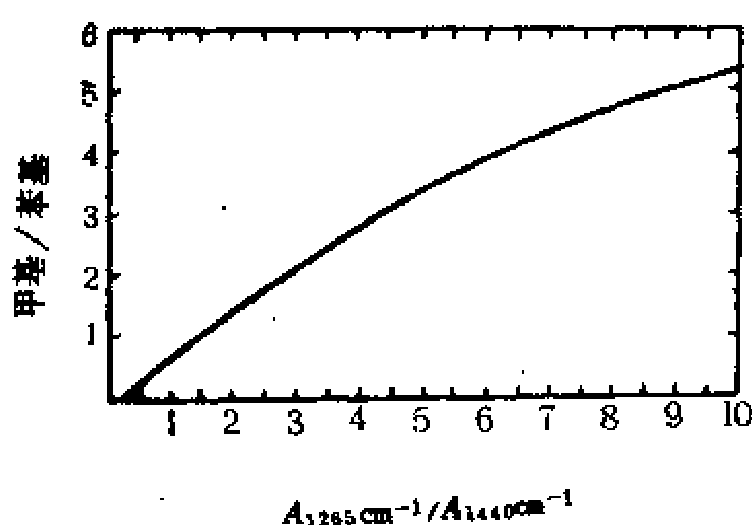


图 15-21 用于聚甲基-苯基硅氧烷组成分析的工作曲线

除了上述各种定性定量应用外，红外光谱法还可以用来研究聚合物的立体异构和测定结晶度等。当然在聚合物的红外光谱分析中，如果和其它物理方法配合，则能取得更好的效果。例如，在研究聚合物结构时，和激光拉曼光谱配合，从拉曼光谱上可以看到那些在红外光谱中不活泼振动模型所引起的吸收。用核磁共振谱区分顺、反聚异戊二烯比红外光谱更清楚。用乙醇抽提橡胶液，紫外光谱可以很迅速地从抽提液中检出 α-巯基苯并噻唑紫外光稳定剂，但如果不对抽提物进一步分离，红外光谱法就很难进行这种检测。反过来，如果对抽提物进行了很好的分离，那么紫外光谱法又不如红外光谱那样容易区分同系物。以上这些例子说明，在聚合物的分析中，根据不同分析对象，应采取不同的手段来解决，这可获得事半功倍的效果。

红外光谱法在化学中的应用主要在于物质结构的研究。在定性定量分析中不是万能的，它在下列几方面受到限制。

(1) 原子和单原子离子不吸收红外光，因此红外光谱法不能用来分析惰性气体或许多无机化合物的阳离子。

(2) H_2、O_2、N_2、Cl_2 等同质双原子分子，由于分子的对称性，振动时无偶极变化，无红外光谱，显然也就不能用红外光谱来检测。

(3) 由重原子组成的官能团，其振动吸收峰位于低波数区，只能借助微波谱或远红外光谱才能得到测定。

(4) 对映异构体具有相同红外光谱，不能用其测定结构。

(5) 一般讲不同化合物有着不同的红外光谱图，但有例外。例如二十二碳烷与二十三碳烷相差一个 CH_2，在谱图上很难分清。同样在高聚物中，分子量为 10^5 和分子量为 1.5×10^5 的聚苯乙烯，在 2～15μm 区找不出二者差异。

(6) 水分子在红外区有强烈吸收，用一般透过法来测定水溶液样品将遇到困难。

(7) 红外光谱只有鉴别功能而无分离功能，对于非常复杂的样品不能直接使用红外光谱进行定性、定量分析，而应和分离技术配合，先经分离后再行红外测定。

(8) 红外光谱法不如紫外光谱法灵敏，因此只要有可能，以使用紫外光谱来定量测定低浓度的样品为好。

尽管红外光谱法在应用中有着上述几方面缺陷，但它在化学工作者手中仍然不失是个重要的工具，而且必然会在今后的生产和科学实验中发挥愈来愈大的作用。

15-4 核磁共振谱

前面谈到红外光谱对有机化合物各类官能团可以迅速的加以鉴别，但是它对饱和烷基，如正丙基 $CH_3CH_2CH_2$— 和异丙基 $(CH_3)_2CH$— 就无能为力了。此二者的区分则需借助核磁共振谱(NMR)。

近 20 年来，核磁共振谱的发展在测定分子结构上起到了难以估量的作用，特别是对碳架上的不同氢原子，用它可准确地测出其位置和数目。

一、核磁共振谱的表示方法

核磁共振谱是由具有磁矩的原子核，受辐射而发生跃迁所形成的吸收光谱。在有机化学中，研究得最多，应用最广的是氢原子核(即质子)的核磁共振谱。这种核磁共振谱称为质子磁共振谱(PMR)。其表示方法如图 15-22。

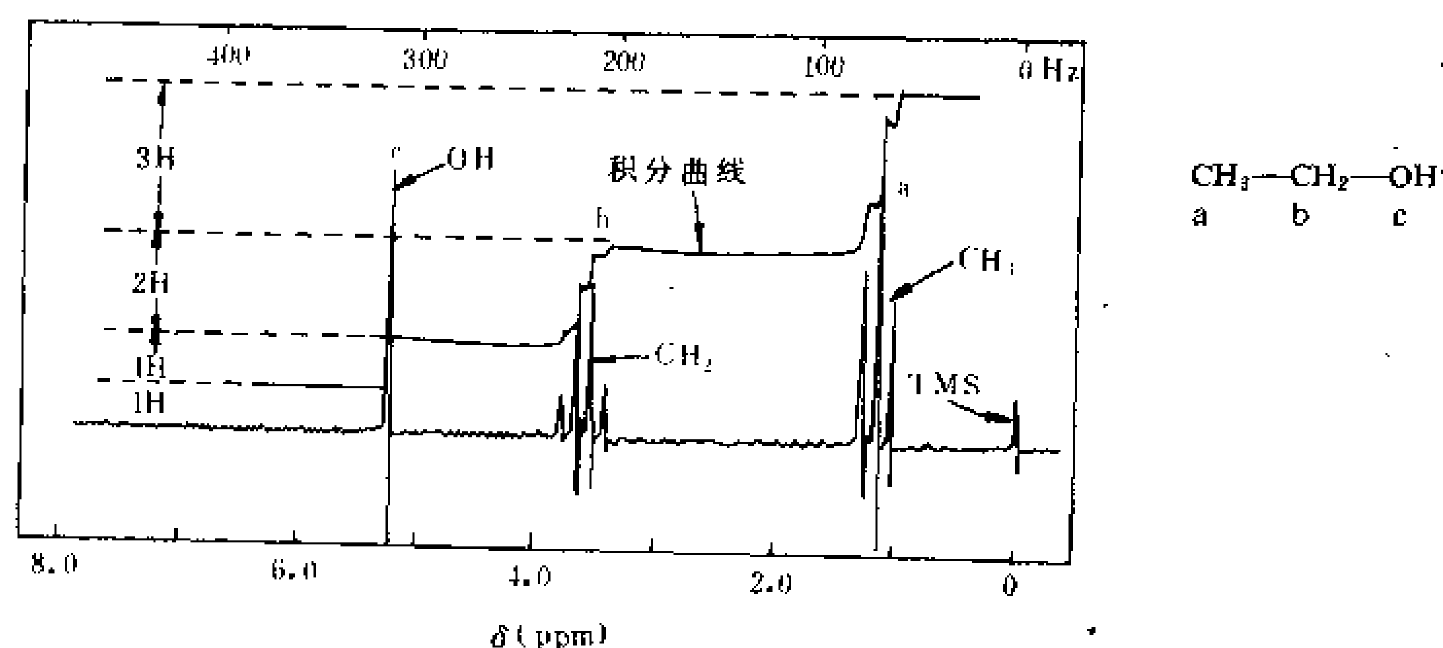


图 15-22　乙醇的质子磁共振谱和它三种不同质子的积分线

乙醇分子中有三种氢原子：OH、CH_2 和 CH_3，其数目分别为 1、2、3。乙醇的质子磁共振谱中相应地有三组质子峰，它们的面积比为 1∶2∶3(由积分曲线的高度算出)，它们的位置用横坐标 δ 表示，其单位为百万分之一(ppm)，TMS 代表加在样品中作标准(内标)用的四甲硅烷[$(CH_3)_4Si$]。分子中不同环境的质子峰在谱图中不同位置(δ)出现，其 δ 值称为它们的化学位移。有机化合物中不同类型的质子的化学位移见表 15-8。

表 15-8　常见基团的化学位移值(δ)

基　　团	δ 值(ppm)	基　　团	δ 值(ppm)
$(CH_3)_4Si$	0.00	≡CH	1.8±0.1
环丙烷(CH_2—CH_2, CH_2)	0.22	X—CH_3	3.5±1.2
CH_4	0.23	O—CH_3	3.6±0.3
—C—CH_3	1.1±0.1	RO—H	0.5～5.5
—C—CH_2—C—	1.3±0.1	=CH_2 =CHR	4.5～7.5
C—C(C)(C)—H	1.5±0.1	Ar—H ArO—H	7.4±1.0 4.9～9.0

续表 15—8

基团	δ值(ppm)	基团	δ值(ppm)
$R—NH_2$	0.6～4.0	$RCONH_2$	8.0±0.1
$=C—CH_3$	1.75±0.15	RCHO	9.8±0.3
$≡C—CH_3$	1.80±0.15	RCOOH	11.6±0.8
$Ar—CH_3$	2.35+0.15	RSO_3H	11.9±0.3

乙醇的质子磁共振谱中，甲基上质子在相邻亚甲基上两个质子的影响下以三重峰形式出现，而亚甲基上质子也在邻近甲基上三个质子的影响下以四重峰形式出现。由此可见，根据有机物核磁谱图，不但可以推测分子中有几种类型的质子及其数目比，而且可推测它们的相对位置。有机物的核磁谱一般用液态样品或溶液样品（用 CCl_4、$CDCl_3$、CS_2 等无质子的物质作溶剂）来测定。

二、核磁共振的基本原理

质子为带电体，自旋时可产生磁矩。质子的自旋量子数 $m_s=\pm\frac{1}{2}$。在外磁场中，自旋产生的磁矩有两种取向（见图 15-23）：与外磁场平行或相反。当 $m_s=+\frac{1}{2}$时，如果其取向与外磁场方向平行，为低能级（低能态）；当 $m_s=-\frac{1}{2}$时，如果其取向与外磁场方向相反，则为高能级（高能态）。两个能级之差为 ΔE：

$$\Delta E=r\frac{h}{2\pi}H_0$$

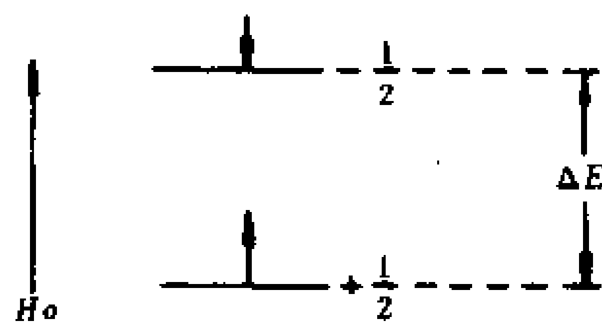


图 15-23　质子在外加磁场中的取向

式中 r 为旋核比（质子特征常数），h 为 Planck 常数。

ΔE 与磁场强度（H_0）成正比。若质子受到一定频率的电磁波辐射，辐射所提供的能量恰好等于质子两种取向的能量差（ΔE）时，质子就吸收电磁辐射的能量，从低能级跃迁至高能级，即发生共振。这种现象即称为核磁共振。

图 15-24 为核磁共振现象的示意图。图中装有样品溶液的玻璃管放在磁场强度很大的电磁铁两极之间（如 1409 高斯），用恒定频率（如 60MHz）的无线电波照射通过样品。在扫描发生器的线圈中通直流电，产生一个微小磁场。使总磁场强度逐渐增加，当磁场强度达到一定的值 H_0 时，样品中某一类型的质子发生能级的跃迁，这时产生吸收，接受器就会收到信号，由记录仪记录下来，如图 15-25 所示。

上述方法用恒定频率的电磁辐射照射样品，改变外加磁场强度引起共振称为扫场，反之则叫扫频。

三、化学位移

所有质子 ν 值都是一样的，似乎应当在同一磁场强度 $H_0=\frac{2\pi}{r}\nu$ 产生讯号。但实际上却不是这样。例如，对乙醇样品进行扫描，首先出现 OH 的讯号，其次是 CH_2，最后是 CH_3。这是由于在有机化合物分子中质子周围还有 δ 电子，δ 电子对质子产生屏蔽效应。屏蔽效应的大小与质子周围 δ 电子云密度高低有关。电子云密度愈高，屏蔽作用愈大，该质子的信号就要在愈高的

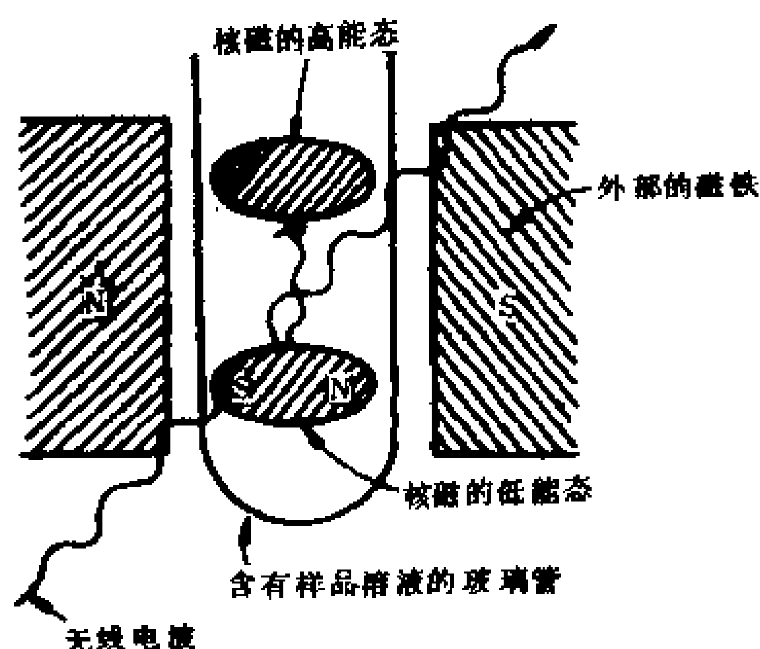


图 15-24　核磁共振现象示意图

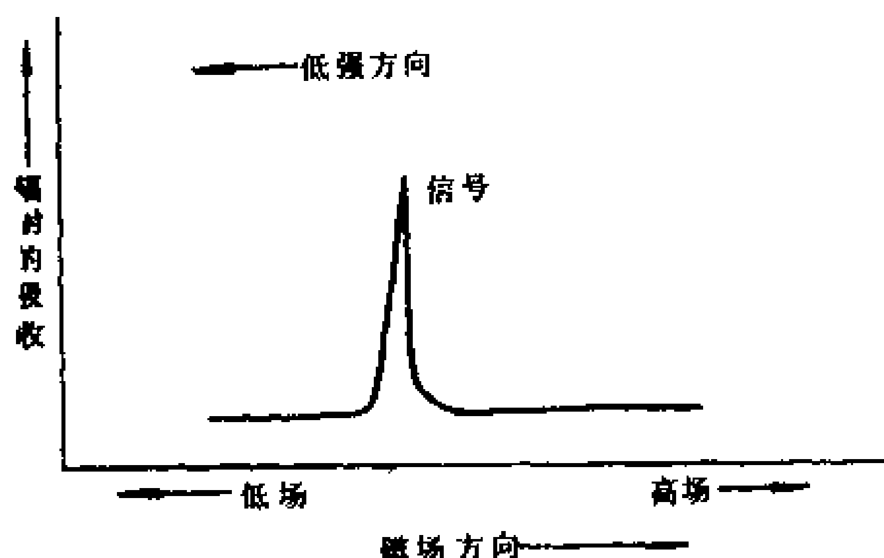


图 15-25　核磁共振谱

磁场强度下才能获得。如将 O—H 键与 C—H 键相比较，由于氧原子电负性比碳原子大，O—H 键上质子周围 δ 电子云密度比 C—H 键上质子周围 δ 电子云密度小，屏蔽效应也较小，从而使 O—H 键上质子在磁场强度较小处就发生了能级的跃迁。再将乙醇中 CH_2 与 CH_3 比较，由于 $—CH_2$ 与羟基直接相联，而羟基诱导效应使 CH_2 上质子周围 δ 电子云密度小于 $—CH_3$ 上质子，造成 CH_2 比 CH_3 在磁场强度较小处就发生能级跃迁。从上分析，乙醇的核磁共振谱图有三组信号。但是乙烯和苯中的质子却与乙醇中质子不同：此类质子处于乙烯和苯的 π 电子环流感应磁场的顺磁方向，质子周围的磁场强度比外磁场强度略大，在外磁场强度还没有达到 H_0 时，即发生了能级的跃迁，它的 δ 值特大（$\delta = 6 \sim 8$），π 电子对苯环上质子不是屏蔽效应而是去屏蔽效应。

这种由于核外电子的屏蔽和去屏蔽作用，引起质子的核磁共振吸收位置发生移动的现象称为化学位移。在一个分子中，不同环境的质子有不同的化学位移，环境相同的质子有相同的化学位移。等性氢就是化学位移相同的质子，例 $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$（二乙酮）中的二个甲基或二个亚甲基中质子叫等性氢，其化学位移值相同。

化学位移一般用 δ 表示。δ 的定义为：

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{TMS}(Hz)}{\nu_{0\,核磁共振仪频率}(MHz)}(ppm)$$

如果样品在 60MHz 核磁共振仪中，测得的信号频率比 TMS 低 60Hz，则：

$$\delta = \frac{60 - 0}{60 \times 10^6} = 1ppm$$

一般情况下有机物的 δ 值均比 TMS 大，即在比 TMS（内标物）较低的磁场下就发生共振。

核磁共振谱除能表明氢的类型的 δ 值外，还可说明各类氢原子的数目，因为吸收峰的面积与所含氢原子数目成正比。如乙醇谱图中，由仪器作出吸收峰的积分曲线，比较各吸收峰积分曲线的高度，就可得到它们各自所含氢的数目。

四、自旋偶合

在许多有机化合物的核磁谱图中，有些质子的吸收峰不是单峰而是一组多重峰。这种同类质子吸收峰增加的现象称为裂分。裂分是邻近质子的自旋相互干扰而引起的，这种相互干扰称

为自旋偶合。例如，1,1,2-三氯乙烷谱图中，CH 中质子峰裂分为三重峰，CH_2 中质子峰裂分为二重峰。因为 CH 中质子除受外加磁场的影响，还要受相邻 CH_2 中质子自旋的影响。当 CH_2 中两个质子自旋方向与外加磁场相同，且磁矩取向与外加磁场一致（↑↑）时，则增加了磁场强度，使 CH 中质子在较低的外加磁场中就发生共振出现吸收峰。当 CH_2 中两个质子自旋方向相同，但其磁矩取向与外加磁场相反时（↓↓），削弱了磁场强度，于是 CH 中质子就需在较高的外磁场强度中发生共振。当 CH_2 中两个质子自旋方向相反（↑↓或↓↑）时，对外磁场强度没有影响，亦对 CH 中质子峰出现位置也没有影响。这样使 CH 中质子的共振吸收在谱图中出现三次，也就是裂分为三重峰。与此同时，CH_2 中质子也同样要受到相邻 CH 中质子自旋影响：CH 上质子只有一个，它有两种自旋方向，一种自旋增加外磁场强度，另一种自旋削弱外磁场强度，故 CH_2 质子吸收峰为二重峰，且强度相等。一般讲，当质子相邻碳上有 n 个同类质子时，吸收峰裂分为 $n+1$ 个。

自旋偶合通常在两个相邻碳上质子之间发生，若相隔一个碳以上，则不可能产生自旋偶合。例如 $ClCH_2CCl_2CH_3$ 分子中，CH_2 与 CH_3 之间隔着一个碳原子，这两种质子不发生自旋偶合，在谱图上则无裂分现象，出现单峰。

综上所述，从一张核磁共振谱图可以得到有机分子结构的如下信息：

(1) 由峰的组数可知有几种类型的氢。

(2) 由峰的强度（峰面积或积分曲线高度）可知各类氢的相对数目。

(3) 从峰的裂分数可知相邻氢的数目。

(4) 从峰的化学位移 δ 值可知各类氢可能所属的化学结构（所处的基团）。如图 15-26。

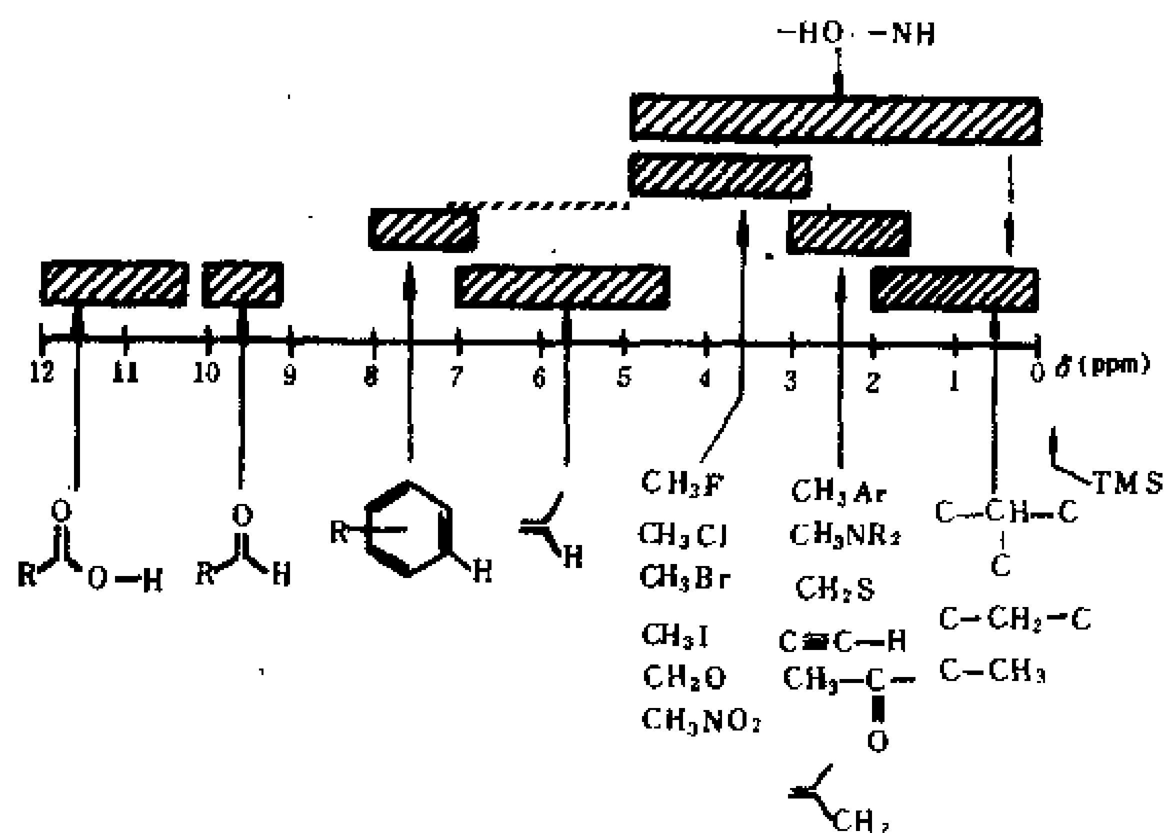


图 15-26 质子化学位移简图

要分析清楚一个有机化合物的分子结构，还需结合其他谱图（如紫外、红外光谱），甚至它的元素分析、物理常数、化学性质等进行综合判断，才能获得正确结果。

五、核磁共振谱图剖析

例 1 C_8H_{10} 的 NMR 谱图如图 15-27 所示，试解释其结构。

解：谱图上有三组峰，表明有三种类型的氢；积分曲 a：6cm；b：4cm；c：10cm，其氢原子数

比则为 a : b : c = 6 : 4 : 10 = 3 : 2 : 5。

c 峰的 $\delta = 7.15$ 为芳香氢吸收峰，按积分曲线算其芳氢若为 5 个，则该化合物为一元取代

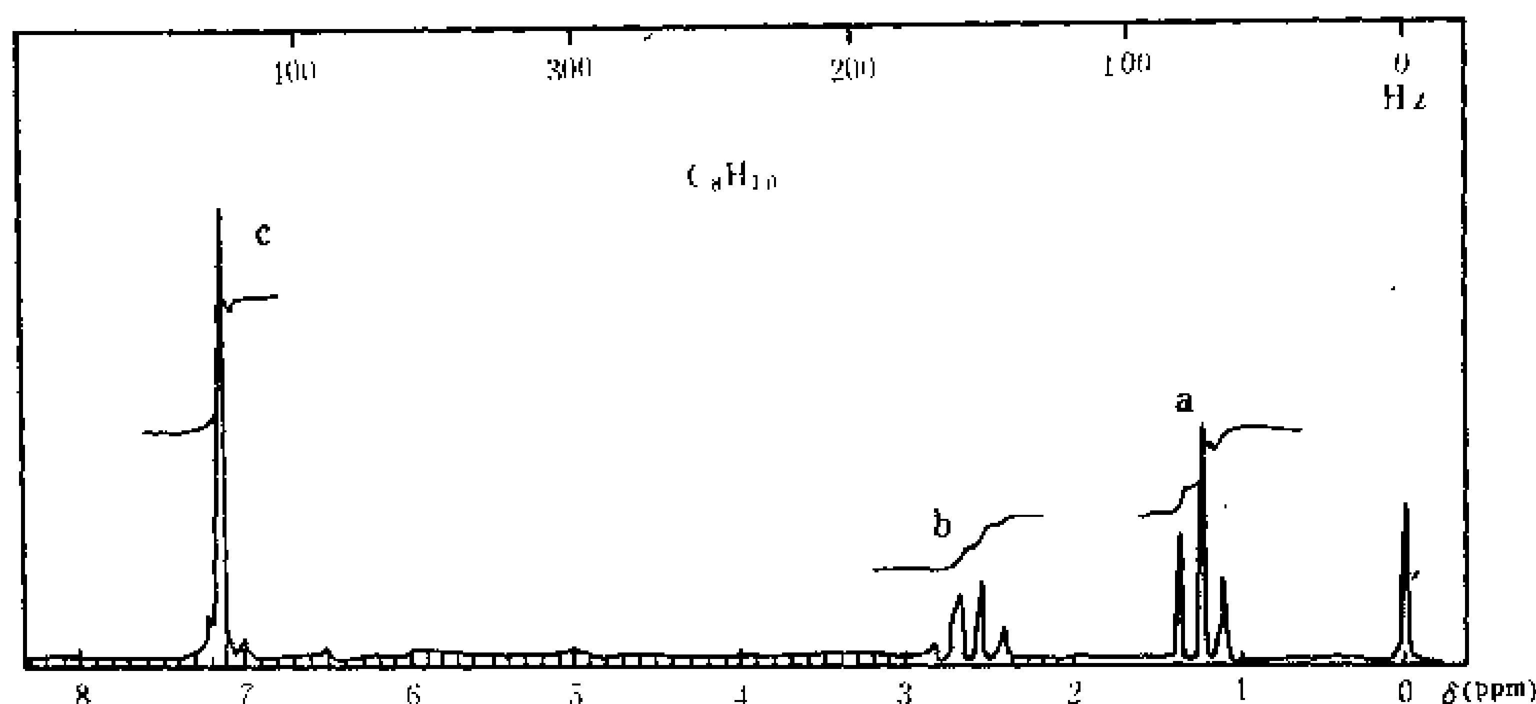
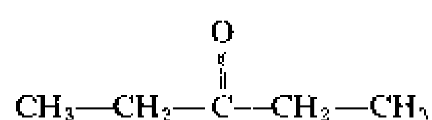


图 15-27 C_8H_{10}核磁共振图谱

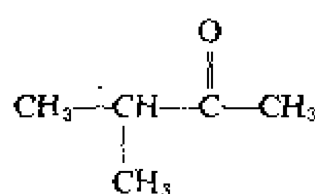
苯。除去 C_6H_5 后剩下 $—C_2H_5$。从 a 峰 $\delta = 1.75$ 可知为甲基峰，含三个氢原子。b 峰 $\delta = 2.6$，为亚甲基峰，含二个氢原子。按 $n+1$ 规则，甲基被亚甲基裂分为三重峰，亚甲基被相邻的甲基裂分为四重峰，所以 $—C_2H_5$ 为乙基。整个 C_8H_{10}结构初步确定为 $C_6H_5—CH_2CH_3$（乙苯）。

例 2 样品 A 和 B，已知它们都是戊酮，其中一个是 3-戊酮（二乙酮 $CH_3CH_2COCH_2CH_3$），另一个是 3-甲基-2-丁酮｛$CH_3COCH(CH_3)_2$｝，又叫甲异丙酮，但不知 A 和 B 分别为哪一种化合物，请用它们的核磁共振谱图（图 15-28 和 15-29）加以解决。

解：由图 15-28 和 15-29 可以推知 A 为二乙酮，B 为甲异丙酮。因为 A 的谱图中有两组峰，即分子中仅两种氢质子，对照化学位移 δ 值表（表 15-7）及化学位移图（图 15-28），加上谱中两组峰的相对强度，可知它们分别是 $—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2—$ 和 $CH_3—R$ 的质子。CH_2 质子受 CH_3 质子影响裂分为四重峰。CH_3 质子受 CH_2 质子影响裂分为三重峰。B 的谱图中有三组峰，即分子中有三类质子，异丙基中的 $—CH$ 质子受相邻六个质子（两个 CH_3 基团）影响裂分为七重峰；与羰基相邻的 CH_3 中质子为单峰；异丙基中的 CH_3 中质子受相邻 CH 中质子影响裂分为二重峰。所以 A 样品为 3-戊酮，B 样品为 3-甲基-2-丁酮，其结构式如下：



3-戊酮(A)



3-甲基-2-丁酮(B)

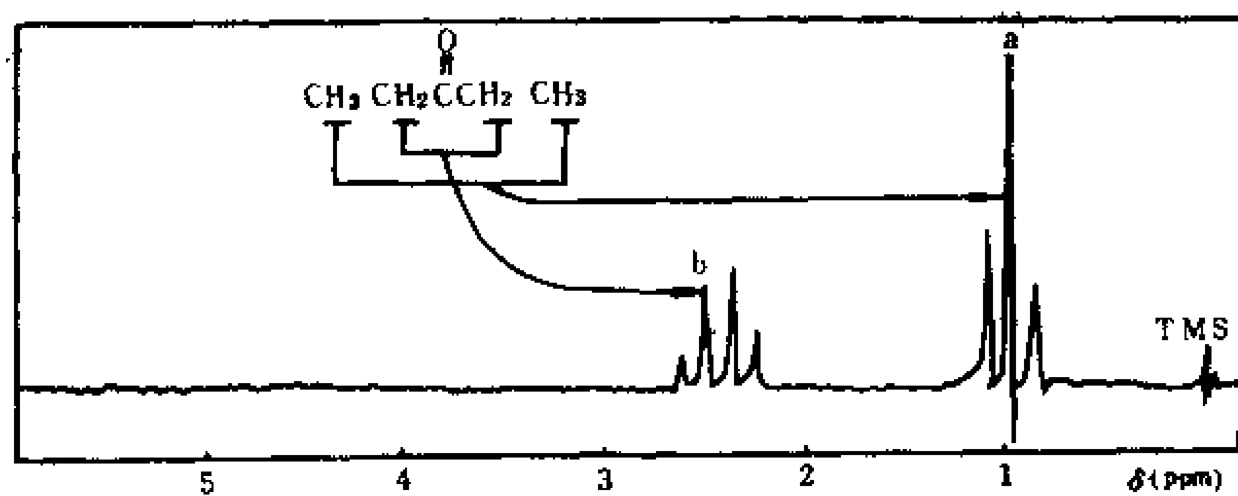


图 15-28　样品 A 的核磁共振谱

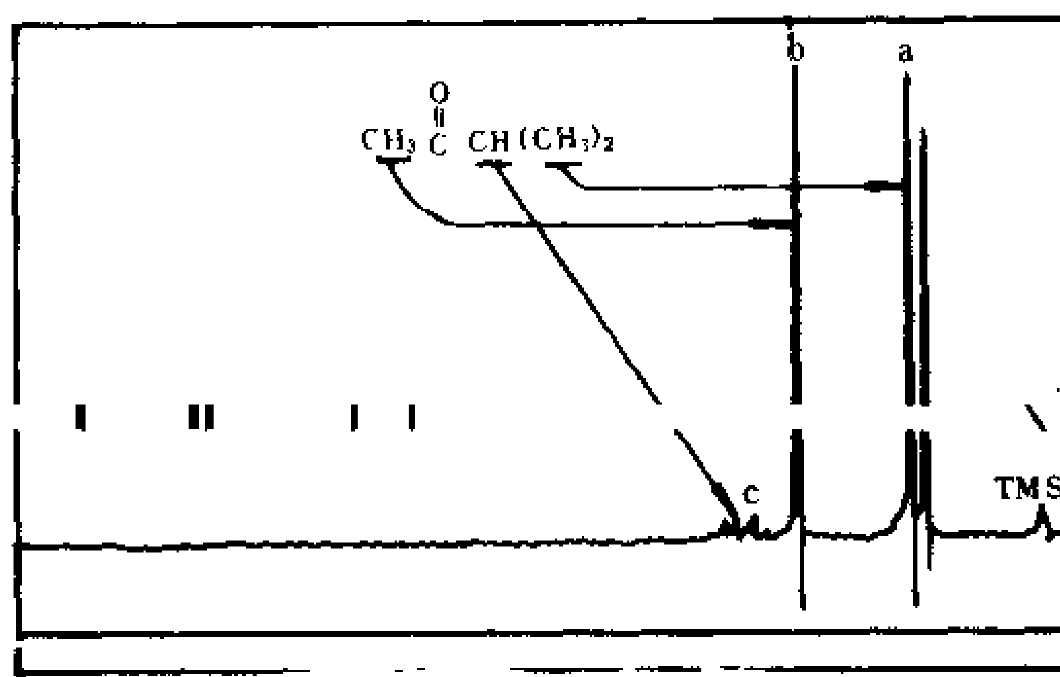


图 15-29　样品 B 的核磁共振谱

第一章　习　题

一、指出下列化合物所含官能团的名称和所属类别：

1. $CH_2=CH_2$；　2. CH_3CH_2Br；　3. CH_3CH_2OH；

4. C_6H_5OH；　5. $CH_3\overset{H}{C}=O$；　6. CH_3OCH_3；

7. $C_6H_5SO_3H$；　8. $CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$；　9. $CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix}$。

二、简单说明下列术语：

1. 共价键；　2. 原子轨道；　3. 键角；

4. 键能；　5. 极性键；　6. 电负性。

三、画出硼、碳、氮、氧、氟等元素的核外电子排布。

四、指出下列化合物中，哪个原子的电负性较强：

1. SO_2；　2. HCl；　3. PBr_3；　4. $SiCl_4$；　5. BF_3。

五、某氨基酸经分析，它的百分含量为碳 46.38%、氢 5.90%、氮 27.01%，分子量为 158±5，写出它的实验式和分子式。

六、胰岛素含硫 3.4%，其分子量为 5734，问每一分子中可能有多少硫原子？

七、元素定量分析结果指出：某一化合物的实验式为 CH，测得其分子量为 78，问它的分子式是什么？

八、应用平均键能计算下列反应的反应热为多少？并指出是放热反应还是吸热反应？

1. $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$　　$\Delta H=?$

2. $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$　　$\Delta H=?$

第二章　习　题

一、写出下列化合物结构式，并指出伯、仲、叔、季碳原子：

1. 2-甲基-3-乙基己烷；

2. 2,4-二甲基-3,3-二异丙基戊烷；

3. 2,2,3,3-四甲基丁烷。

二、写出 C_7H_{16} 烷烃的各种异构体，并用两种命名法命名各异构体。

三、将下列化合物按沸点由高至低排列(不查表)：

1. 3,3-二甲基戊烷；　2. 正庚烷；

3. 正戊烷；　4. 2-甲基庚烷；

5. 2-甲基己烷。

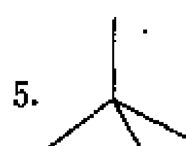
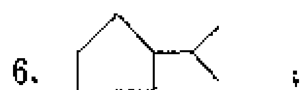
四、写出 2,2,4-三甲基戊烷进行氯代反应时，可能得到的一氯代产物的同分异构体的结构式。

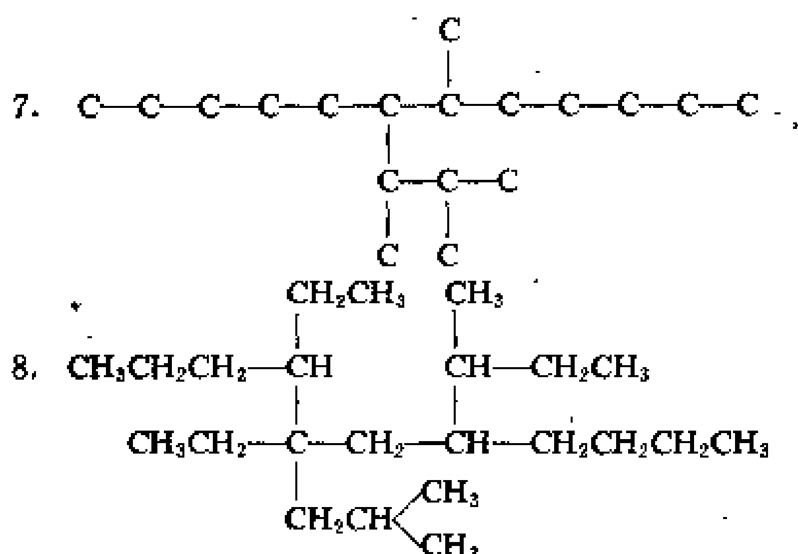
五、用 IUPAC 命名下列化合物：

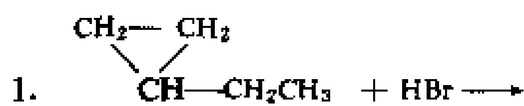
1. $(C_2H_5)_2C(CH_3)CH_2CH_3$；

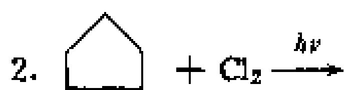
2. $(CH_3)_2CHC(C_2H_5)_2CH_2CH_2CH_3$；

3. ；　4. ；

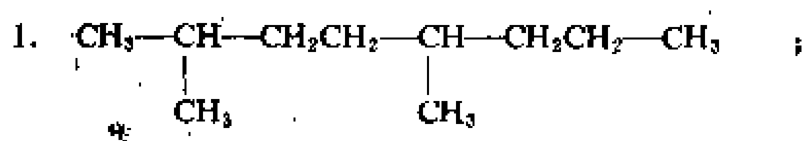
5. 　　6. ；

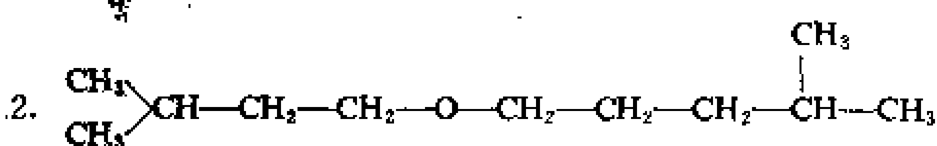
7. 

8. 

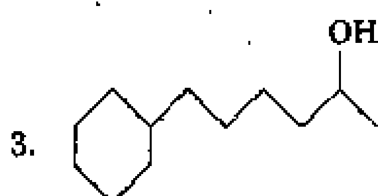


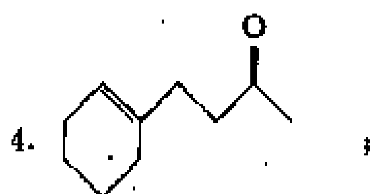
六、完成下列反应(仅写主要产物)：

1. 

2. 

七、将下列各式改写成键线式，或将键线式改写成结构简式：

1. ；

2. 

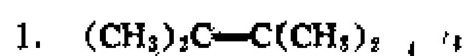
3. 

4.；

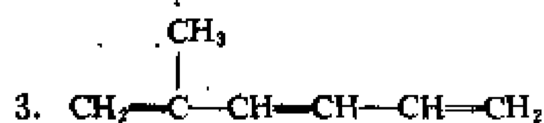
5.

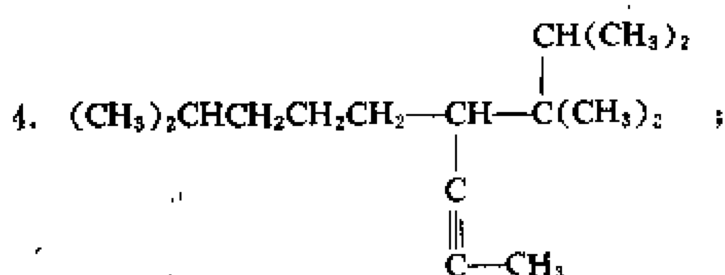
第三章　习　题

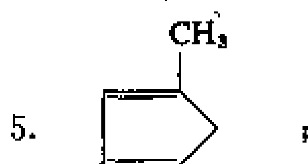
一、用系统命名法命名下列化合物：

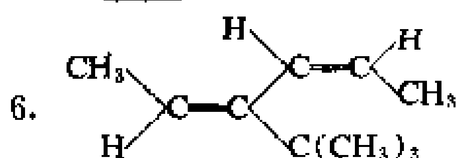
1. 

2. 

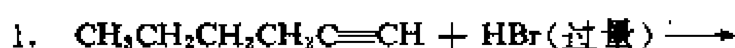
3. 

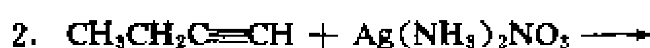




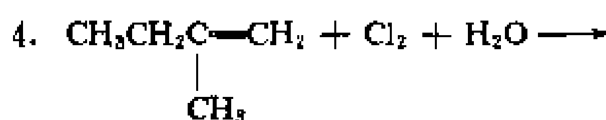


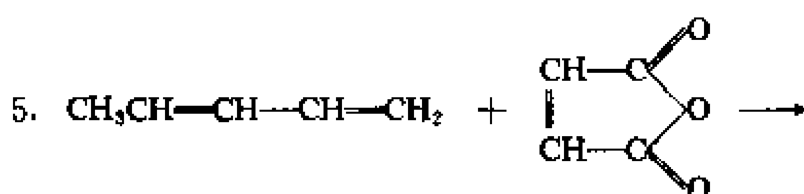
二、完成下列反应式：

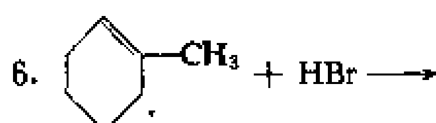


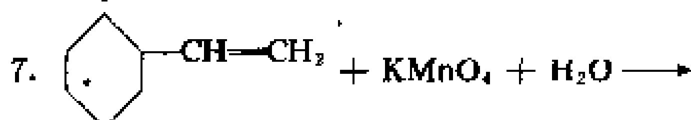












三、试用简单的化学方法区别1-戊炔，2-戊炔，1,3-戊二烯。

四、指出下列化合物中，哪几个有顺反异构体，并写出顺反异构体的构型：

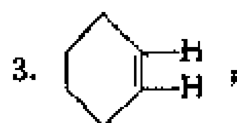
1 丁烯， 2-甲基-2-戊烯， 4-甲基-2-戊烯

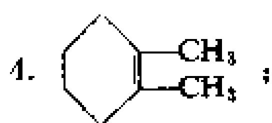
五、以适当的炔烃或烯烃为原料，合成下列物质：丙酮，甲基丙烯腈（$H_2C=C(CH_3)-CN$），环氧乙烷（CH_2-CH_2 环氧，O）。

六、化合物(A)的分子式为C_4H_6，它能使溴水褪色，但不能使$KMnO_4$褪色，与HBr作用生成(B)；(A)的同分异构体(C)与HBr作用也生成(B)；(C)能使溴水和$KMnO_4$溶液均褪色。写出(A)、(B)、(C)构造式和各步反应。

七、下列烯烃与热$KMnO_4$酸性溶液作用后将产生什么产物？

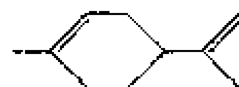






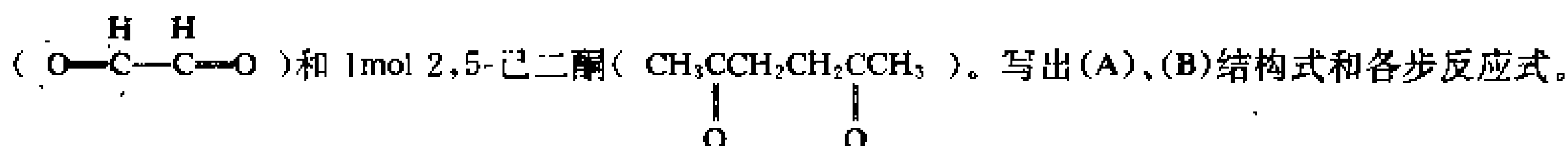


八、下列物质请用IUPAC命名：

1. 苧烯是桔子油和柠檬油的主要挥发性成分，苧烯构造式 

2. 角鲨烯($C_{30}H_{50}$)存在于鲨鱼肝油中，现被认为是胆甾醇生物合成的前体。请命名胆甾醇、角鲨烯构造式（结构见下页）。

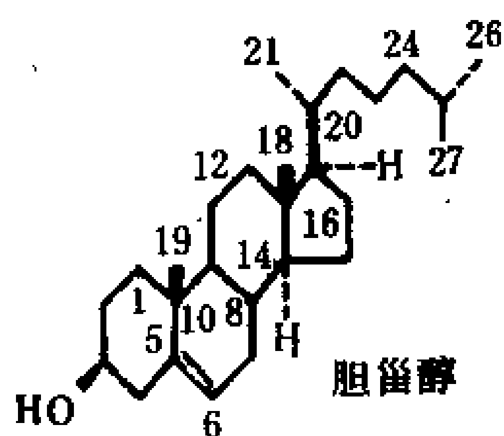
九、某化合物(A)(C_8H_{12})用H_2/Pd处理可得(B)(C_8H_{16})；(A)经臭氧氧化后，再用Zn/H_2O处理可得1mol乙二醛



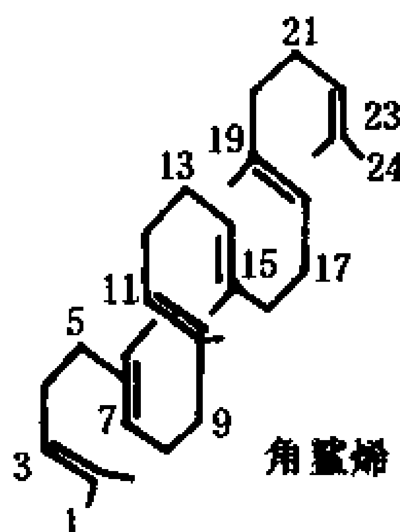
十、写出下列各烯烃的臭氧分解产物。

1. $H_2C{=}CHCH_2CH_3$；　　2. $CH_3CH{=}CHCH_2CH{=}CH_2$；

3. $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3$；　　4. 环丁烯



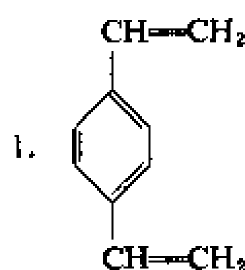
胆甾醇



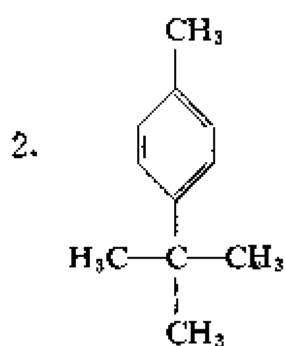
角鲨烯

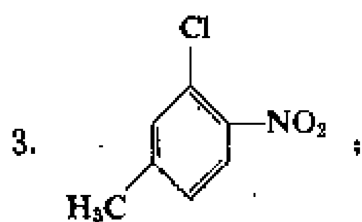
第四章　习　题

一、写出下列化合物的构造式或命名：

1. 

；

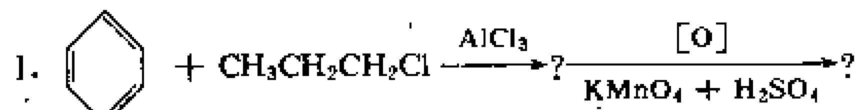
2. 

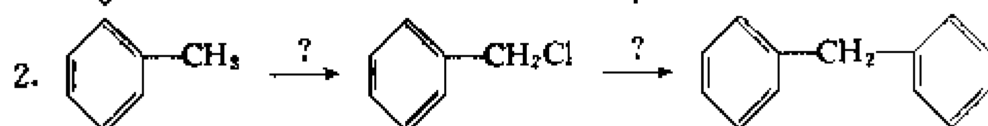
3. 

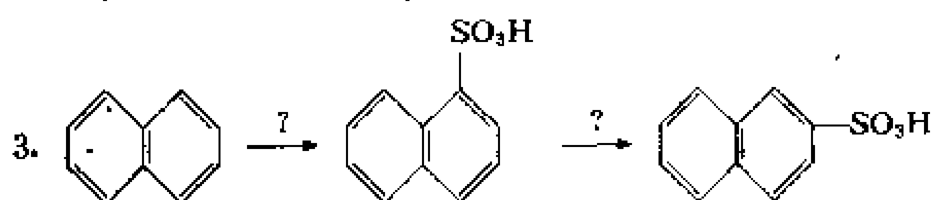
；　　4. 对二烯丙基苯；

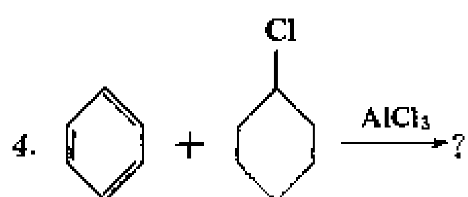
5. 1-硝基-5-甲氧基萘；　　6. 对氯溴苄。

二、完成下列反应：

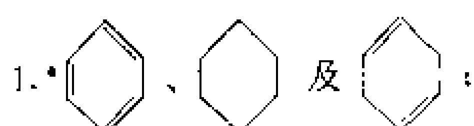
1. 

2. 

3. 

4. 

三、用化学方法区别下列各组化合物：

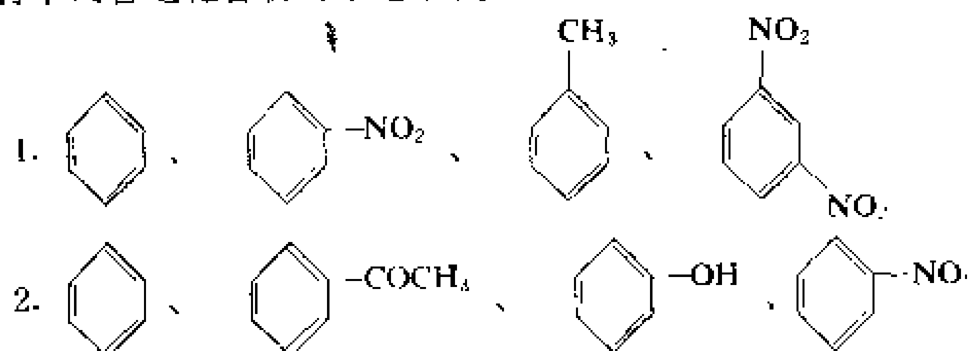


1. 、 及 ；

2. 苯乙烯、乙苯及苯乙炔；

3. 1,5-己二烯、苯及1-己炔。

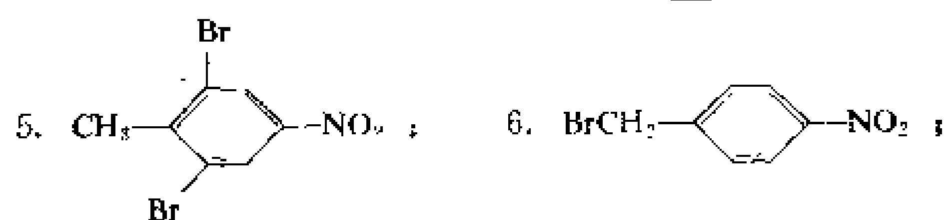
四、将下列各组化合物对亲电取代反应的难易程度排列成序：



五、由苯或甲苯开始合成下列化合物：

1. 间-氯苯甲酸；　　2. 2-氯-4-硝基甲苯；

3. 对-溴甲苯；　　4. Br—⟨苯环⟩—COCH$_3$；

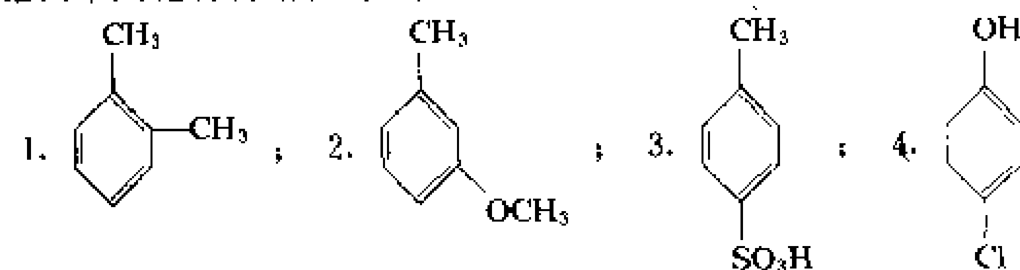


7. 3,5-二硝基苯甲酸；　　8. 对十二烷基苯磺酸钠。

六、A、B、C三种芳烃分子式均为C_9H_{12}。氧化时A、B、C分别生成一元羧酸、二元羧酸、三元羧酸。但硝化时A与B分别得到两种一元硝化物，而C只得一种一元硝化物。推出A、B、C的构造式。

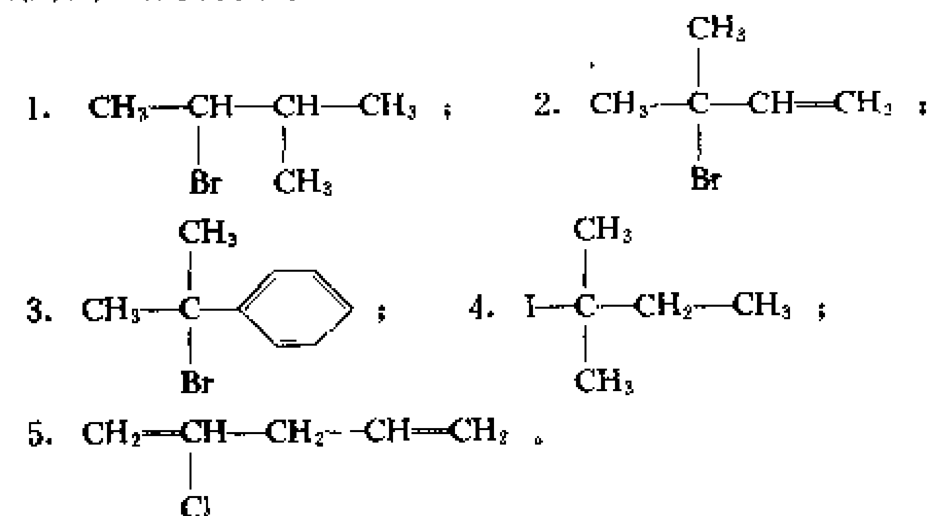
七、某烃$C_{14}H_{14}$，经酸性重铬酸钾氧化后仅得苯甲酸，试推测其结构式。

八、指出下列化合物硝化时，导入的硝基在环上的位置：

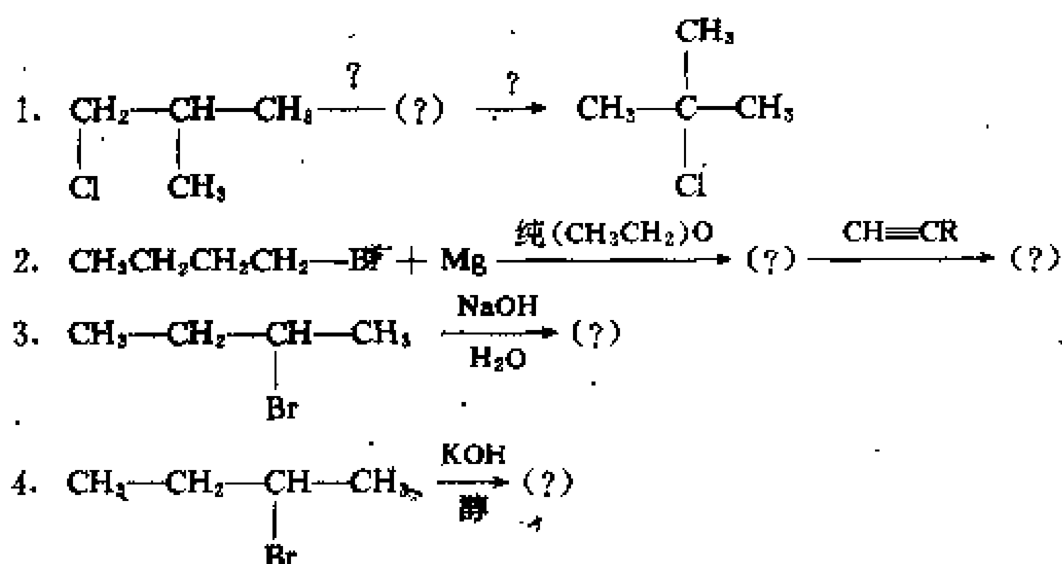


第五章　习　题

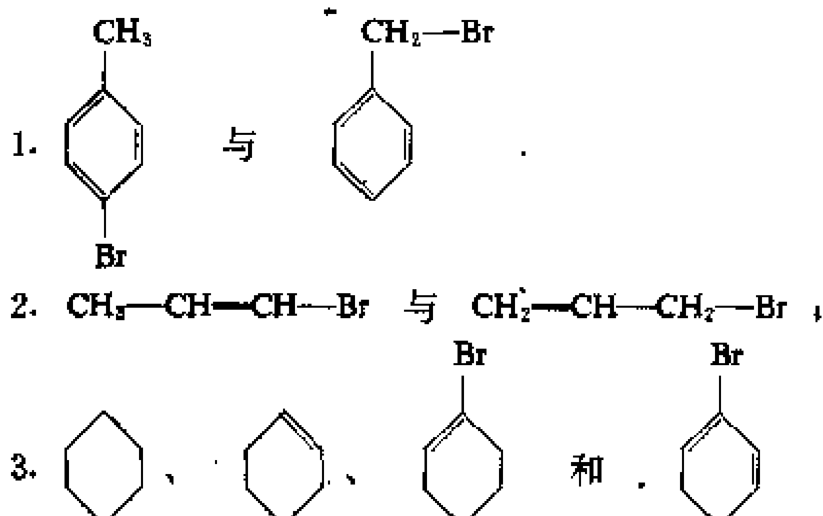
一、命名下列的物质并指出它们是几级卤代烃(伯、仲、叔)：



二、完成下列反应：



三、通过化学反应鉴别下列物质：

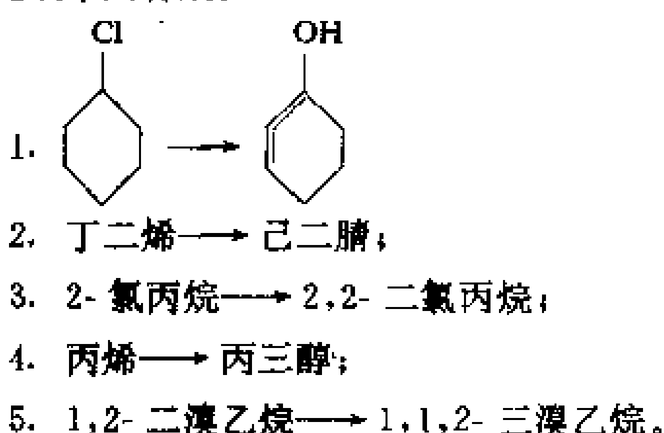


四、仲卤代烷水解时，往往按 S_N2、S_N1 两种反应历程进行。如果要让它主要按 S_N2 历程进行，应如何控制反应条件？

五、写出下列物质的结构式：

1. 3-溴丙烯；
2. 1,3,5-三溴苯；
3. 1,1,1-三氯丙烷；
4. 间硝基氯苯。

六、完成下列合成：



2. 丁二烯 ⟶ 己二腈；
3. 2-氯丙烷 ⟶ 2,2-二氯丙烷；
4. 丙烯 ⟶ 丙三醇；
5. 1,2-二溴乙烷 ⟶ 1,1,2-三溴乙烷。

第六章　习　题

一、写出戊醇全部异构体的结构式，并用两种方法命名，注明它们各属于伯、仲、叔醇中的哪一种。

二、写出下列各合成题的反应步骤：

1. 从正丁醇转变成 2-丁醇；
2. 从异戊醇转变成 2-甲基-2-丁烯。

三、用化学方法区别下面各组内的化合物：

1. 正戊醇、2-戊醇和 2-甲基-2-丁醇；

2. 分子式为 C_2H_6O 的两种异构体；

3. 苯酚和丙醇；

4. 乙醇钠、戊醇钠和苯酚钠；

5. 己烷、丁醇、苯酚和丁醚；

6. 苯甲醚、甲苯和对甲基苯酚；

7. 含酚水溶液和纯水；

8. $CH_2{=}CHCH_2OH$ ， $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 和 $CH_3CH_2CH_2Br$。

四、解释下列名词，并各举一例。

1. 伯醇； 2. 酚； 3. 醚； 4. 脱水反应； 5. 锌盐

五、如何从乙炔制备：1. 乙醇；2. 乙醚，并写出各步反应式。

六、写出乙醇与下列试剂反应的方程式和主要产物的结构式和名称。

1. HCl； 2. Na； 3. H_2SO_4； 4. $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$。

七、用反应式表示苯酚与下列试剂的作用。

1. Br_2-H_2O； 2. $NaOH$； 3. 稀 HNO_3； 4. 浓 H_2SO_4。

八、比较下列化合物在水中的溶解度。

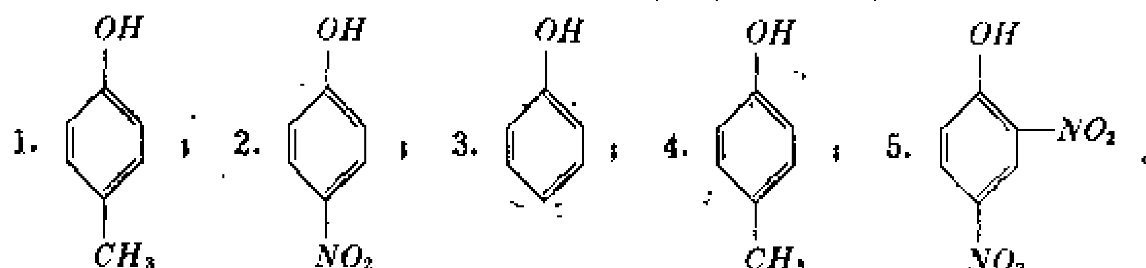
1. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$； 2. $CH_3CH_2CH_2CH_3$；

3. $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$； 4. $(CH_3CH_2)_2O$。

九、某醇 $C_5H_{11}OH$ 氧化后得到一种酮，脱水则得到一种烃，此烃氧化后可生成另一种酮和一种酸，试推出该醇的结构式。

十、一芳香族化合物(A)，分子式为 C_7H_8O，(A)与钠不反应；与浓氢碘酸反应生成(B)和(C)。(B)能溶于 $NaOH$，与 $FeCl_3$ 作用生成蓝紫色产物。(C)与 $AgNO_3$ 水溶液作用生成黄色 AgI 沉淀。写出(A)、(B)、(C)的结构式。并用方程式表明各步反应。

十一、将下列化合物按酸性从强到弱排列成序，并说明理由。



十二、分离下列各组内的化合物：

1. 乙醚和少量乙醇； 3. 戊烷和 1-戊炔；

2. 苯和苯酚； 4. 苯甲醚和环己醇。

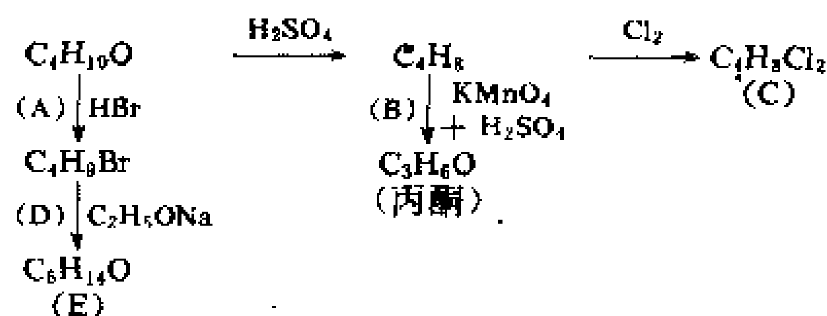
十三、完成下列反应式：

1. 甲基正丙基醚 $+HI \longrightarrow$

2. 氯乙烷 $+$2-丁醇钠 $\longrightarrow$

3. 环氧乙烷 $+$乙醇 $\longrightarrow$

十四、写出下列反应中(A)、(B)、(C)、(D)、(E)的结构式。



第七章　习　题

一、写出分子式为 $C_5H_{10}O$ 的所有醛、酮的结构式和名称。

二、写出下列化合物的结构式。

1. 二乙酮；　2. 苯甲醛；　3. 3-甲基戊醛；　4. 苯乙酮；　5. 二苯酮。

三、写出下列醇氧化为醛或酮的结构式和名称。

1. 正戊醇；　2. 2-戊醇；　3. 苯甲醇；　4. 苯乙醇。

四、写出乙醛和丙酮分别与下列试剂反应所得产物的结构式，并注明反应条件。

1. H_2；　2. HCN；　3. 饱和 $NaHSO_3$；　4. NH_2NH_2；

5. $AgNO_3$ 的氨溶液；　6. ROH；　7. I_2+NaOH。

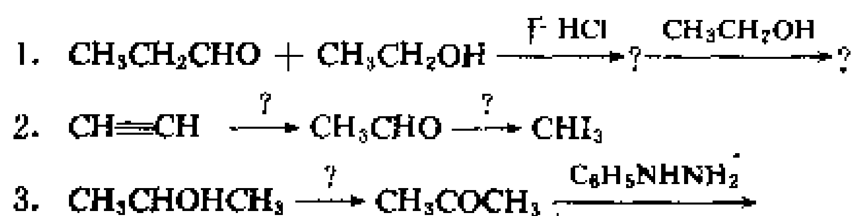
五、用化学方法区别下列各组内化合物：

1. 乙醇和乙醛；　2. 2-丙醇、丙醛和丙酮；　3. 苯甲醛、苯乙酮和 2-丁醇。

六、下列哪些化合物能发生碘仿反应？哪些能发生银镜反应。写出有关的反应式。

1. 丁酮；　2. 乙醛；　3. 异丙醇；　4. 丙醛；　5. 二乙酮；　6. 2-甲基丁醛。

七、完成下列反应式：

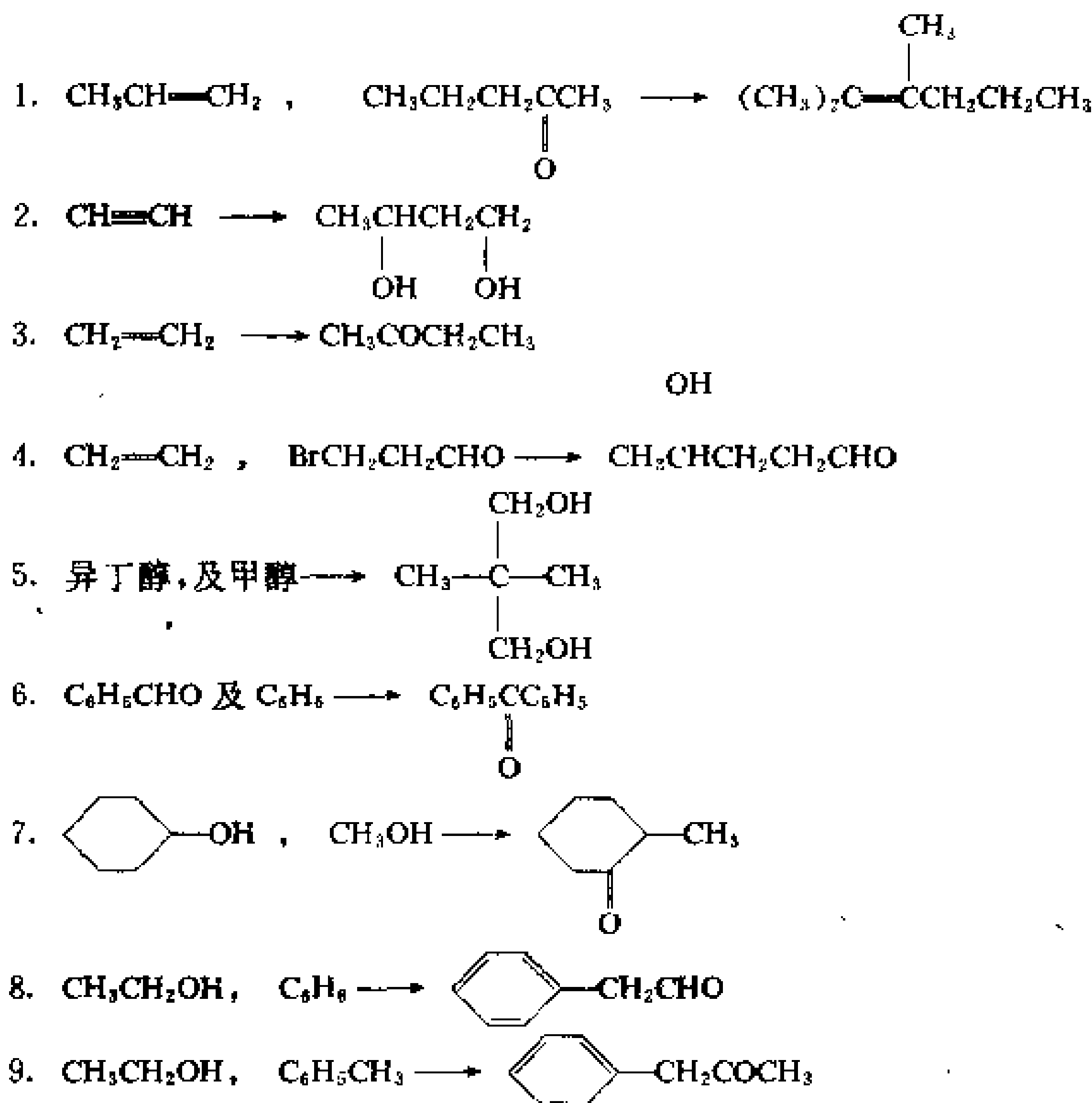


1. $CH_3CH_2CHO + CH_3CH_2OH \xrightarrow{干HCl} ? \xrightarrow{CH_3CH_2OH} ?$

2. $CH\equiv CH \xrightarrow{?} CH_3CHO \xrightarrow{?} CHI_3$

3. $CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{?} CH_3COCH_3 \xrightarrow{C_6H_5NHNH_2}$

八、用下列箭头左边的化合物作原料，合成其右边的化合物：



1. $CH_3CH=CH_2$，　$CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C=C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

2. $CH\equiv CH \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$

3. $CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_3$

4. $CH_2=CH_2$，　$BrCH_2CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_2CHO$

5. 异丁醇，及甲醇 $\longrightarrow CH_3-C(CH_2OH)_2-CH_3$

6. C_6H_5CHO 及 $C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5C(=O)C_6H_5$

7. 环己醇，　$CH_3OH \longrightarrow$ 2-甲基环己酮

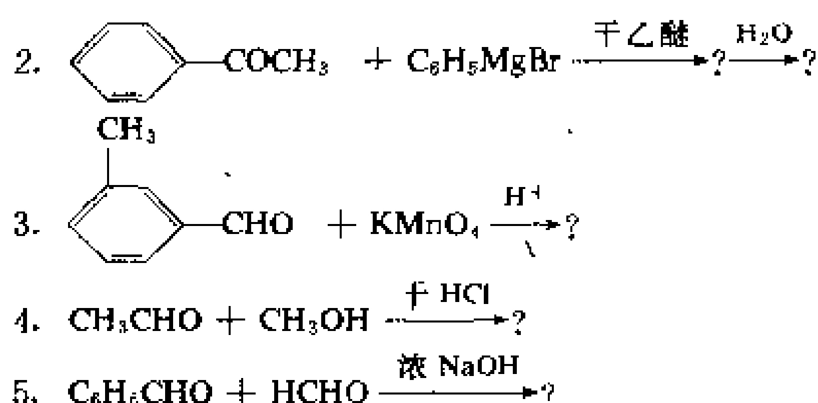
8. CH_3CH_2OH，　$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5CH_2CHO$

9. CH_3CH_2OH，　$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2COCH_3$

九、完成下列反应：



1. $CH_3-C_6H_4-CHO + CH_3CH_2CHO \xrightarrow{OH^-}$



2. $C_6H_5COCH_3 + C_6H_5MgBr \xrightarrow{干乙醚} ? \xrightarrow{H_2O} ?$

3. 邻甲基苯甲醛 $+ KMnO_4 \xrightarrow[\Delta]{H^+} ?$

4. $CH_3CHO + CH_3OH \xrightarrow{干 HCl} ?$

5. $C_6H_5CHO + HCHO \xrightarrow{浓 NaOH} ?$

十、有一化合物的分子式为$C_{10}H_{12}O_2$(甲)，不溶于NaOH溶液，不发生银镜反应，能与羟胺反应，经$LiAlH_4$还原得分子式为$C_{10}H_{14}O_2$(乙)。甲、乙都能发生碘仿反应。甲与HI作用生成物分子式为$C_9H_{10}O_2$(丙)，丙能溶于NaOH溶液，用克莱门逊法还原得到(丁)$C_9H_{12}O$，甲用$KMnO_4$氧化，生成对甲氧基苯甲酸，请推出甲、乙、丙、丁的结构式，并写出各步反应式。

第八章　习　题

一、写出分子式为$C_6H_{12}O_2$的链状羧酸异构体的结构式和名称。

二、写出下列化合物的结构式：

1. 油酸；2. 异丁酸；3. 苯甲酸；4. 软脂酸；
5. 乙酸乙酯；6. 乙酰氯；7. 丙酰胺；8. 乙酸酐。

三、写出乙酸用下列试剂处理后生成物的名称，并注明反应条件。

1. C_2H_5OH；2. PCl_3；3. Cl_2。

四、写出乙酸酐用下列试剂处理时生成物的名称，并注明其反应条件：

1. H_2O；2. NaOH；3. NH_3；4. 正丁醇；5. C_6H_6

五、举例说明下列术语：

1. 乙酰化反应；2. 酯化作用；3. 酰基化试剂；4. 皂化作用；5. 氨解；6. 醇解；7. 水解

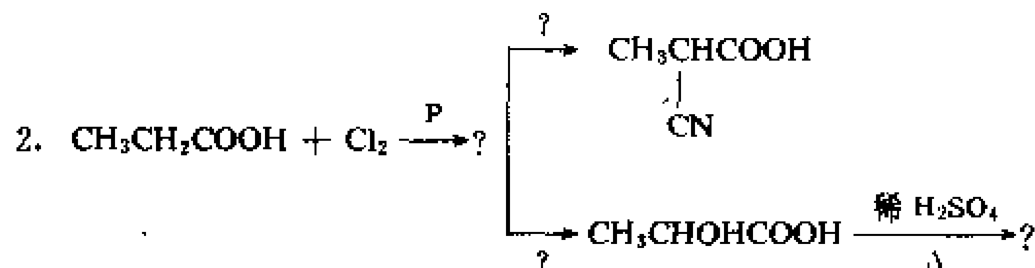
六、用化学方法区别下列各组化合物：

1. CH_3CH_2OH，CH_3COOH 和 C_6H_5OH；
2. 氯乙烷和氯乙酰；
3. 甲酸、乙酸和乙酸甲酯；
4. 苯甲酸、对甲苯酚和苯甲醇。

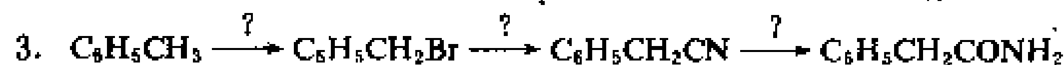
七、完成下列反应式：



1. $CaC_2 \xrightarrow{?} CH{\equiv}CH \xrightarrow{?} CH_3CHO \xrightarrow{?} CH_3COOH \xrightarrow{?} CH_3CONH_2$



2. $CH_3CH_2COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} ?$ $\xrightarrow{?} CH_3CH(CN)COOH$；$\xrightarrow{?} CH_3CHOHCOOH \xrightarrow[\Delta]{稀 H_2SO_4} ?$



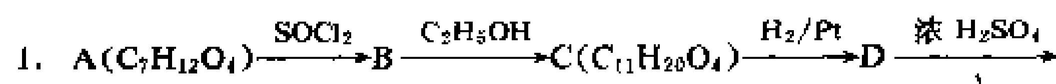
3. $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{?} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{?} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow{?} C_6H_5CH_2CONH_2$

八、将下列各组化合物按酸性递增次序排列：

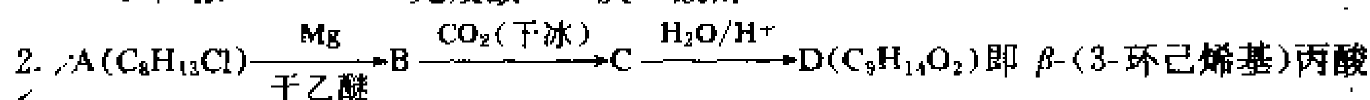
1. 氯乙酸、溴乙酸、氟乙酸、乙酸、二氯乙酸；
2. 乙酸、苯酚、碳酸、乙醇、碘乙酸；
3. α-硝基丁酸、丁酸、β-硝基丁酸、γ-硝基丁酸。

九、把正-C_4H_9COOH转变成正-$C_5H_{11}COOH$。

十、写出下列方程中各化合物的结构式。







十一、分子式 $C_{11}H_{20}$ 的烃 A，进行催化加氢时 1mol 能吸收 2mol 的氢，生成化合物 B($C_{11}H_{24}$)，A 经 $KMnO_4$ 氧化可得化合物 C(C_4H_8O)、D($C_4H_6O_4$) 和 E($C_3H_6O_2$)；C 与苯肼反应生成黄色沉淀，但不发生银镜反应。D 加热时生成 F($C_4H_4O_3$)，与碳酸氢钠水溶液作用放出 CO_2。E 也能与碳酸氢钠水溶液反应放出 CO_2。推测 A、B、C、D、E 的结构式，写出各步的反应方程式。

十二、分子式为 $C_5H_6O_3$ 的化合物 A 与乙醇作用能得到化合物 B 和 C，B 和 C 互为异构体，它们分别与亚硫酰氯作用后再加入乙醇，两者都生成同一化合物 D，推测 A、B、C、D 的结构。

第九章　习　题

一、举例说明下列名词：

1. 重氮盐；　2. 伯胺；
3. 叔胺；　4. 季铵碱；
5. 季铵盐；　6. 霍夫曼降级反应；
7. 表面活性剂。

二、写出下列化合物的结构式：

1. 二苯胺；　2. 乙胺；
3. 对-硝基苯胺；　4. N-乙基苯胺；
5. 1-氨基-2-甲基-2-丙醇；　6. 乙二胺；
7. 二乙胺；　8. N-甲基丙酰胺；
9. 氯化四乙基铵。

三、写出分子式为 $C_4H_{11}N$ 的胺的全部异构体结构式；按伯、仲、叔胺分类，并命名。

四、命名下列化合物：

1. $[(CH_3CH_2)_4N]^+ OH^-$；　2. $C_6H_5N(CH_3)_2$；
3. $C_{18}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$；　4. HO—⟨苯环⟩—$NHC_2H_5$；
5. $CH_3CON(CH_3)_2$；　6. $H_2NCH_2(CH_2)_2CH_2NH_2$。

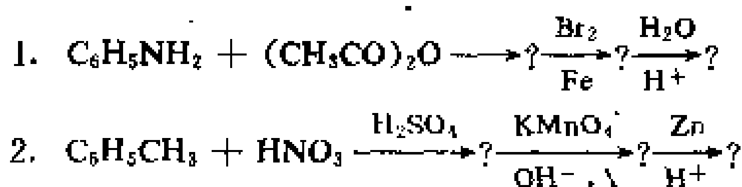
五、指出下列各对化合物中何者的碱性较强：

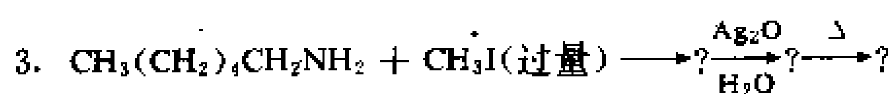
1. CH_3NH_2 和 CH_3OH；　2. $CH_3CH_2NH_2$ 和 $C_6H_5NH_2$；
3. $(CH_3)_2NH$ 和 CH_3NH_2；　4. $C_6H_5NH_2$ 和 $(C_6H_5)_2NH$；
5. CH_3CONH_2 和 CH_3NH_2；　6. $C_6H_5NH_2$ 和 O_2N—⟨苯环⟩—NH_2

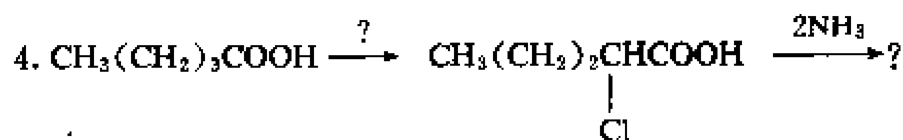
六、将下列各组化合物按碱性递降的次序排列：

1. CH_3NH_2，CH_3COOH，CH_3CH_2OH 和 $C_6H_5NH_2$；
2. $CH_3CH_2NH_2$，NH_3 和 $(C_6H_5)_2NH$；
3. $C_6H_5NH_2$，$CH_3CONHC_6H_5$ 和 $C_6H_5NHCH_3$。

七、写出下列各反应的主要产物。







八、用化学方法区别下列各组内的化合物。

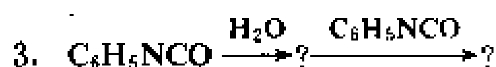
1. CH_3NH_2，$(CH_3)_2NH$；
2. 乙胺、乙醇、乙醛和乙酸；
3. CH_3CONH_2 和 CH_3COONH_4；
4. 乙酰氯和乙酰胺。

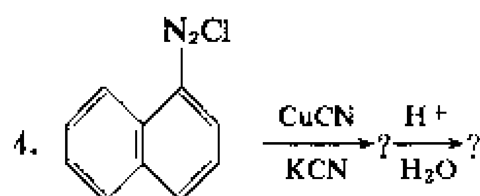
九、(A)和(B)为两个互为异构体的含氮化合物，用亚硝酸处理时除都能放出氮气外，(A)还能生成一种可发生碘仿反应的醇(C)；(B)还能生成一种不发生碘仿反应的醇(D)；(C)脱水生成的主要产物氧化后生成乙酸和丙酮；(D)脱水后只生成一种烯烃(E)，(E)氧化后可生成乙酸和丙酸。试推出(A)和(B)的结构式，并写出各步反应式。

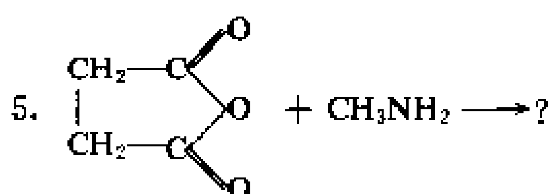
十、完成下列反应：







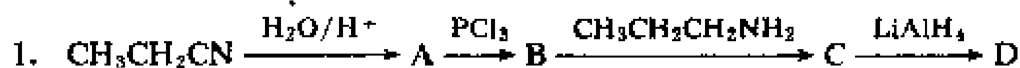


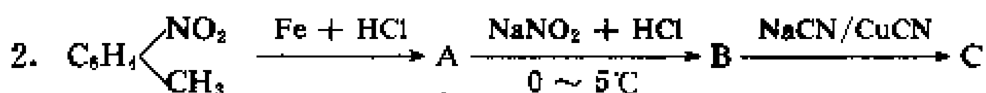


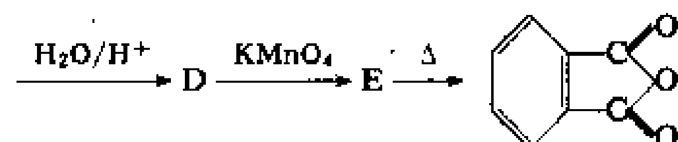
十一、完成下列合成：

1. 乙烯──→丙腈
2. 对甲苯胺──→间溴甲苯
3. 邻苯二甲酸酐──→邻溴苯甲酸
4. 乙烯──→1,4-丁二胺
5. 对硝基苯胺──→1,2,3-三溴苯
6. 正丙醇──→正戊胺
7. 正丁醇──→正丙胺

十二、写出下列合成路线中A、B、C、D、E的结构式。







十三、以 $C_4H_{11}N$ 表示的甲、乙、丙三个化合物与 HNO_2 反应时，甲和乙能生成 C_4H_9OH，而丙则只能形成盐；用强氧化剂处理甲所得的醇生成异丁酸、乙所得的醇生成乙酸。推出甲、乙、丙的结构式，并写出各步的反应式。

第十章　习　题

一、下列化合物各有多少种立体异构体？

1. $CH_3CHClCOOH$；　　2. $CH_2{=}CHCH_3$；

3. $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$；　　4. $CH_3CHBrCHClCH_3$；

5. $CH_3CHBrCH{=}CH_2$；　　6. $CH_3CHOHCH{=}CHCH_3$。

二、举例说明下列各名词：

1. 异构现象； 2. 碳胳异构现象； 3. 位置异构现象； 4. 官能团异构现象； 5. 立体异构现象；
6. 对映异构现象； 7. 几何异构现象； 8. 投影式； 9. 手性分子； 10. 手性碳原子；
11. 旋光性； 12. 偏振光。

三、区别下列各组内的名词：

1. 右旋体和左旋体； 2. 旋光度和比旋光度； 3. 内消旋体和外消旋体； 4. 对映体和非对映体

四、写出下列各分子式所代表的非环状结构中含一个手性碳原子的两种对映体的平面投影式：

1. $C_5H_{11}Cl$；　　2. C_6H_{10}

五、写出下列各反应产物的名称和结构式，若含有手性碳原子，就写出相应的对映体的结构式。

1. 3-甲基-1-丁烯 + $Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$

2. 3-甲基-1-丁烯 + $H_2 \xrightarrow{Pt}$

3. 3-甲基-1-丁烯 + $HCl \longrightarrow$

六、解释下列名词，并各举一例。

1. 己醛糖； 2. 醛糖； 3. 酮糖； 4. 糖类； 5. 单糖； 6. 多糖； 7. 苷； 8. 还原糖；
9. α-型和 β-型葡萄糖。

七、用化学方法区别下列各对化合物：

1. 葡萄糖和蔗糖； 2. 麦芽糖与蔗糖； 3. 纤维素与淀粉； 4. 蔗糖与淀粉； 5. 葡萄糖和果糖

八、写出葡萄糖分别与下列试剂发生反应的条件及产物。

1. 吐伦试剂； 2. 费林溶液； 3. HCN； 4. 强氧化剂； 5. 强还原剂； 6. C_2H_5OH；
7. $(CH_3CO)_2O$

九、某酒石酸衍生物用稀硫酸回流或用少量浓 H_2SO_4 和乙醇处理时，所得产物都为无旋光性。写出该酒石酸衍生物的构型。

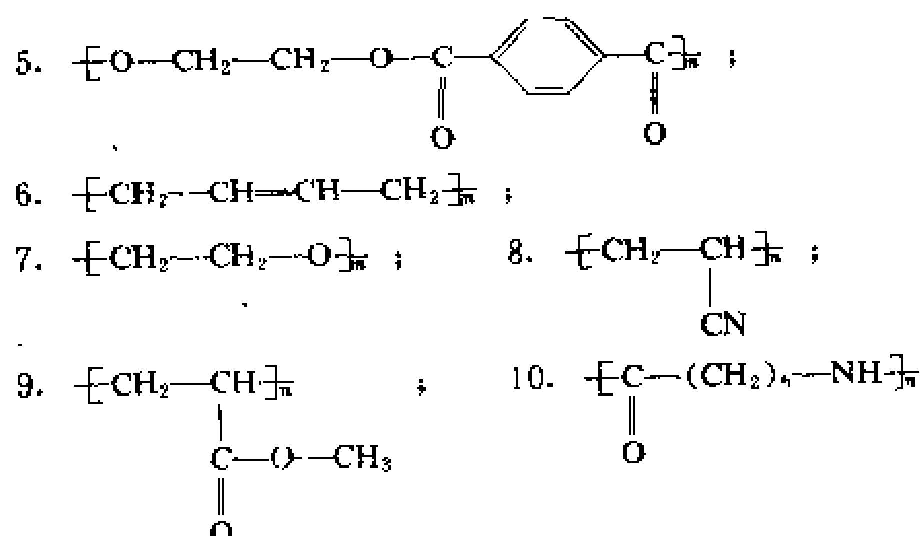
十、有一未知浓度的葡萄糖溶液，测得其旋光度 $[\alpha] = +12.08°$，查阅手册知葡萄糖的 $[\alpha]_D^{20} = +52.5°$，试求出该溶液的百分比浓度是多少？

第十一章　习　题

一、写出下列聚合物的名称及所用单体。

1. $\left[CH_2-CH_2\right]_n$；　　2. $\left[CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right]_n$；

3. $\left[CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\right]_n$；　　4. $\left[HN(CH_2)_6NH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\right]_n$；



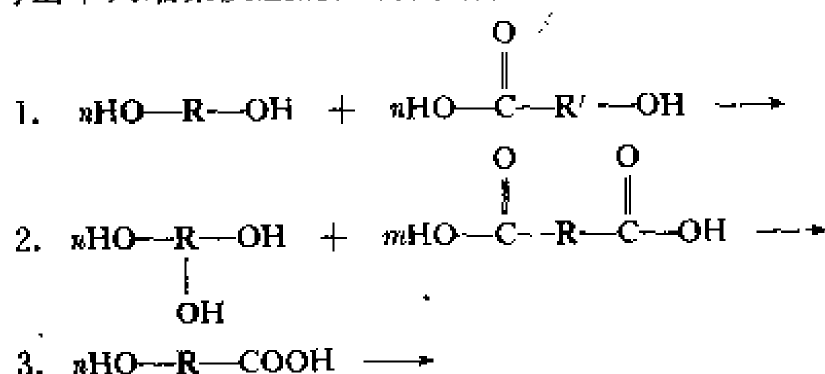
二、试根据高聚物形态与温度关系，回答塑料、橡胶两类物质对 T_g 与 T_f 的要求。

第十二章 习 题

一、简要说明缩聚反应的特征。

二、简要说明如何控制缩聚产物分子量，若要获得高分子量的产物，一般应采取什么措施？

三、写出下列缩聚反应的产物的结构式。



四、自由基缩聚反应有什么特点，如何控制其产物分子量？

五、写出引发剂偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰分子式及分解反应式？

六、写出以偶氮二异丁腈为引发剂、氯乙烯聚合过程的各步反应式。

七、举例说明什么叫共聚反应？共聚反应有何特点？单体的竞聚率对共聚物的结构有何影响？

第十三章 习 题

一、通过本章的学习，你认为常见的高聚物中，有哪些还可以进行高聚物的化学反应？

二、聚丁二烯用做橡胶，聚苯乙烯用做塑料，聚丙烯腈用做合成纤维。在接枝共聚的产品中有一种叫腈丁苯(ABS)塑料，是用丙烯腈、丁二烯、苯乙烯共聚而成。试预计腈丁苯应具有什么特性？

三、写出纤维素的水解、纤维的硝化、及“维尼纶”的合成反应式，并以这些例子说明聚合物化学反应的用途。

第十四章 习 题

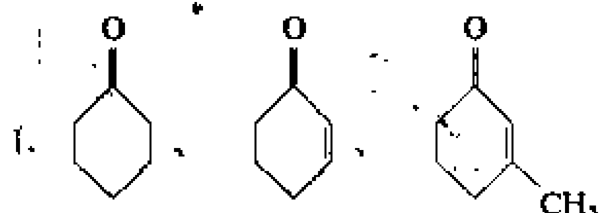
一、乙酸乙烯酯的聚合、水解和丁醛反应得到可溶性聚合物。i)可否先水解再聚合？ii)这三步反应产物各有什么性质和用途？

二、写出 $\overset{}{CH_2}$—CH_2（环氧乙烷，O 桥连）与 R—⟨苯环⟩—OH 共聚成烷基苯酚聚乙二醇醚非离子型表面活性剂的反应式？

三、写出二乙烯三胺($H_2NCH_2CH_2NH—CH_2CH_2NH_2$) 与环氧树脂固化的反应式。

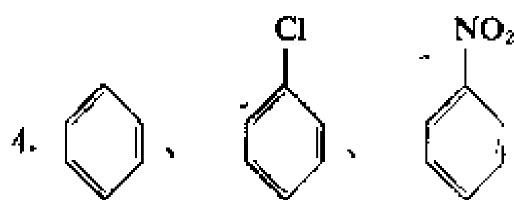
第十五章　　习　题

一、按紫外吸收波长长短的顺序，排列下列各组化合物：

1. 

2. 
$CH_2═CH—CH═CH_2$ 、 $CH_3—CH═CH—CH═CH_2$ 、 $CH_2═CH_2$ ；

3. 
CH_3Cl、 CH_3I、 CH_3Br；

4. 

5. 
顺 1,2-二苯乙烯和反 1,2-二苯乙烯。

二、指出下列化合物中哪些可在近紫外区产生吸收带：

1.  $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$；　2.  $CH_3CH_2OCH(CH_3)_2$；

3.  $CH_3CH_2C≡CH$ ；　4.  $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ 。

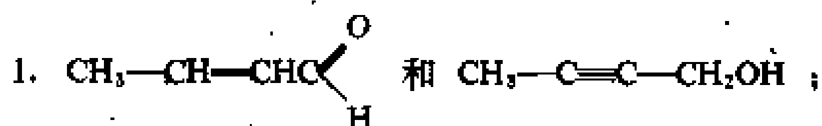
三、推测具有下列分子式的化合物结构。

1. 在紫外 200 ～ 300nm 区内有强的吸收；

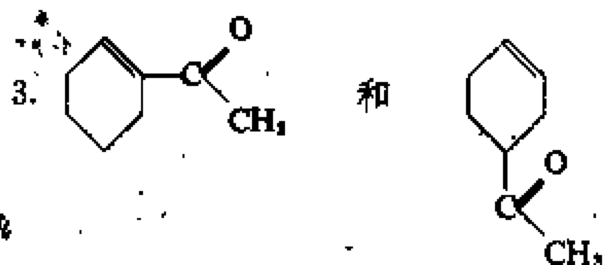
2. 在此区域内无吸收。


C_6H_{12}， C_8H_8， C_4H_8O， $C_9H_{10}O$

四、指出如何应用红外光谱来区分下列各对异构体：

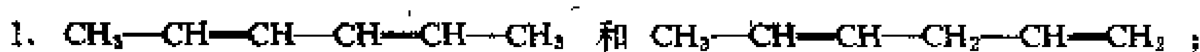
1. 

2. 

3. 

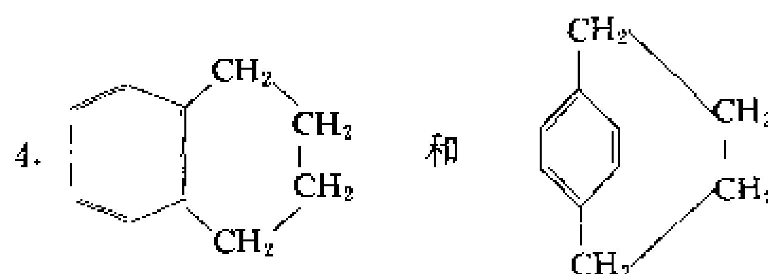
五、试解释下列现象：乙醇以及乙二醇的 CCl_4 溶液(浓)的红外光谱在 $3350cm^{-1}$ 处都有一个宽的 O-H 吸收带。当用 CCl_4 稀释这两种醇溶液时，乙二醇光谱的吸收带不变，而乙醇光谱的这个带被在 $3600cm^{-1}$ 的一个尖峰所代替。

六、应用 UV、PMR 和 IR 中哪一种即可使下列各对化合物达到快速而有效的鉴别？

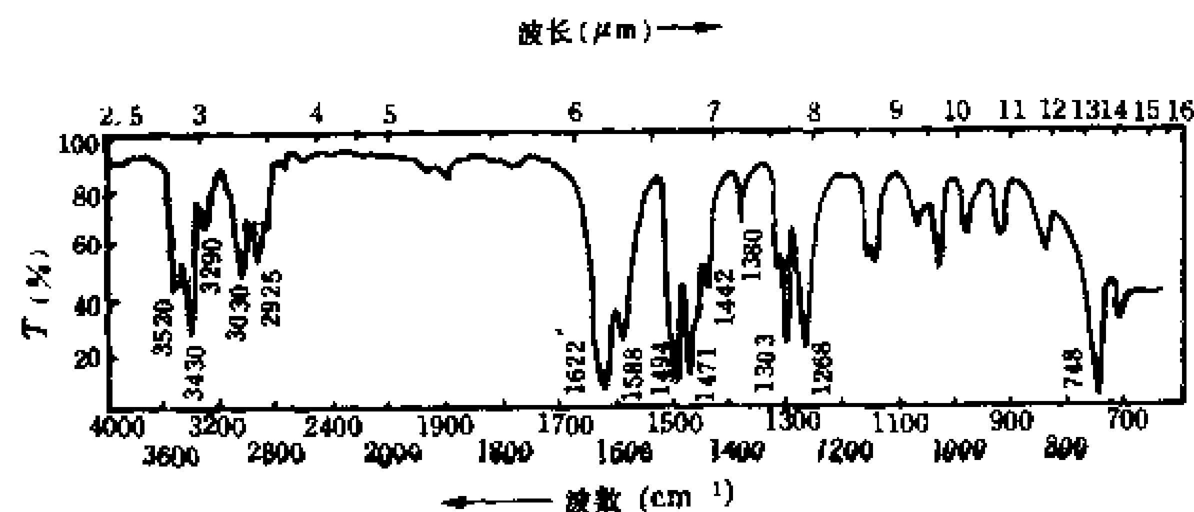
1. 
$CH_3—CH═CH—CH═CH—CH_3$ 和 $CH_3—CH═CH—CH_2—CH═CH_2$ ；

2. 
$CH_3COOCH_2CH_3$ 和 $CH_3CH_2COOCH_3$；

3. 

4. 

七、推测化合物 C_7H_9N（沸点 200℃）的结构，其红外光谱图如下：



化合物 C_7H_9N 的红外光谱图（液膜）

八、一种二氯丙烷的 NMR 有五重峰和强度为其二倍的低场三重峰，试问它是 1,1-、1,2-、1,3- 或 2,2- 二氯丙烷中的哪一种？

九、根据所给 NMR 信息，写出下列化合物结构：

1. 分子式为 $C_{10}H_{14}$ 有两个单峰；A 的 δ 值为 8.0，B 为 1.0，而峰高 A : B = 5 : 9。

2. 分子式为 $C_3H_5ClF_2$ 有两组并非互相偶合的三重峰。A 组的强度为较低 B 场强度的 1.5 倍。

十、按化学位移 δ 值大小，将下列每个化合物的核磁共振信号排列成序：

1. $CH_3CH_2CH_2CH_3$；　　2. $H_3C(H)C=C(H)CH_3$（反式）；

3. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$；　　4. $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$；

5. CH_3CHO；　　6. $CH_3COOCH_2CH_3$。

主要参考书目

[1] 南京大学，有机化学(上下册)，1981，人民教育出版社。

[2] 邢其毅，基础有机化学(上下册)，1980，高等教育出版社。

[3] 东北师大等，有机化学(上下册)，1986，高等教育出版社。

[4] 中央广播电视大学，有机化学，1985，中央广播电视大学出版社。

[5] 林尚安，高分子化学，1982，科学出版社。

[6] 浙江大学，高分子化学，1980，化工出版社。

[7] 冯新德，高分子合成化学，1981，科学出版社。

[8] 鹤田祯二，高分子合成反应，1983，科学出版社。

[9] 徐寿昌，有机化学，1986，高教出版社。

[10] 董庆年，红外光谱法，1979，化工出版社。

[11] 谢昌曦，红外光谱在有机和药物化学中的应用，1987，科学出版社。

[12] 黄汉仁等，泥浆工艺原理，1981，石油出版社。

[13] 季鸿崑等，有机化学(上下册)，1983，上海科技出版社。

[14] 曾祥熹等，钻孔护壁堵漏与减阻，1981，地质出版社。

[15] 张春光等，聚丙烯酰胺泥浆的成分和性能的研究，1981，地质出版社。

[16] 张子刚，有机化学，1985，山东教育出版社。

[17] Douglas C. Neckers, Michael P. Doyle, 1977, Organic Chemistry, John Wilay & Son's Inc.，1984年11月译版。

[18] Murry. R. S. 1977, Principles of Organic Chemistry, London.

[19] Andrew Streitwieser, Jr. Clayton H. Heathcock, 1972, Introduction to Organic Chemistry, Macmillan Publishing Co., Inc.

[20] Finar. I. L. 1971, Organic Chemistry Vol, I, Coth ed., Longman.

或

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝有机化学及高分子化学基础
作者＝
页数＝２８０
ＳＳ号＝１０９４３１２９
出版日期＝

封面
书名
版权
前言
目录
正文